24/4/96 **IX OLIMPIADA DE QUÍMICA** Curso 1995-1996

Conteste en el mismo papel de examen, rodeando con un círculo la respuesta correcta. En caso de corrección (cambio de respuesta), tache la que no es correcta y rodee con un círculo la respuesta correcta.

1. ¿Cuál de las siguientes sustancias tiene mayor punto de fusión?
   - A. KBr
   - B. CH_4
   - C. I_2
   - D. HCl
   - E. CH_3OH

2. Si para una sustancia la densidad del sólido es mayor que la densidad del líquido, la pendiente de la curva del punto de fusión es:
   - A. No puede determinarse sin el punto crítico.
   - B. Cero.
   - C. No puede determinarse sin el punto triple.
   - D. Positiva.
   - E. Negativa.

3. Para la reacción : $2S0_2(g) + 0_2(g) \Leftrightarrow 2S0_3(g)$, Kc es 13 a 900 K . ¿Cuál es el valor de Kp a la misma temperatura? R = 6.0821 atm L $K^{-1}mol^{-1}$
   - A. 13
   - B. 0.0024
   - C. 960
   - D. 0.18
   - E. 0.77

4. Para la siguiente reacción: $NO(g) + CO(g) \Leftrightarrow 1/2\ N_2(g) + C0_2$, $\Delta H = -374$ kJ. ¿Qué condiciones favorecen la conversión máxima de reactivos a productos ?
   - A. Ninguna de estas condiciones.
   - B. Alta temperatura y baja presión.
   - C. Baja temperatura y baja presión.
   - D. Alta temperatura y alta presión.
   - E. Baja temperatura y alta presión.

5. Para la siguiente reacción : $2H_20(g) + 2Cl_2(g) \Leftrightarrow 4HCl(g) + 0_2(g)$, Kp = 8.0 a 900 K. Si las presiónes iniciales de $H_20(g)$ y $Cl_2(g)$ son 0.10 atm cada una y las presiones de HCl(g) y $0_2(g)$ son 0.25 atm cada una ,
¿cuál de las siguientes proposiciones es correcta ?
   - A. Qp < Kp y la reacción tiene lugar hacia la derecha.
   - B. Qp > Kp y la reacción tiene lugar hacia la izquierda.
   - C. Qp < Kp y la reacción tiene lugar hacia la izquierda.
   - D. Qp > Kp y la reacción tiene lugar hacia la derecha.
   - E. La reacción está en equilibrio.

6. Para la reacción : $3Fe(s) + 4H_20(g) \Leftrightarrow Fe_30_4(s) + 4H_2(g)$. Un aumento en el volumen del recipiente de reacción produce el siguiente efecto sobre el equilibrio:
   - A. No se produce ningún cambio.
   - B. El valor de Kp disminuye.
   - C. Se produce más $H_2(g)$.
   - D. Se produce más $H_20(g)$.
   - E. El valor de Kp aumenta.

7. Para la siguiente reacción : $3Fe(s) + 2O_2(g) \Leftrightarrow Fe_3O_4(s)$, ¿cuántos moles de 02(g) son necesarios para reaccionar con 27.9 moles de Fe(s) ?

A. 9.30
B. 18.6
C. 55.8
D. 41.9
E. 27.9

8. Un compuesto de fósforo y azufre utilizado en las cabezas de cerillas contiene 56.29% de P y 43.71% de S. La masa molar correspondiente a la fórmula empírica de este compuesto es:

A. 188.1
B. 220.1
C. 93.94
D. 251.0
E. 158.1

9. Dada la reacción: $Cl_2(g) + 2NaOH(aq) \Leftrightarrow NaCl(aq) + NaOCl(aq) + H_2O(l)$. ¿Cuántos gramos de hipoclorito sódico pueden producirse por reacción de 50.0g de $Cl_2(g)$ con 500.0 mL de disolución NaOH 2.00 M?

A.37.2
B.52.5
C.74.5
D.26.3
E.149

10. ¿Cuál de los siguientes átomos tiene la primera energía de ionización más alta ?

A. Be
B. He
C. N
D. Ne
E. B

11. La molécula HBr:

A. No tiene momento dipolar.
B. Tiene un enlace covalente polar.
C. Tiene un enlace covalente no polar.
D. Tiene un enlace doble.
E. Tiene un enlace iónico.

12. La geometría de una molécula que no tiene enlaces múltiples, y tiene un átomo central con 5 pares de electrones enlazantes es:

A. Tetraédrica.
B. Cuadrada plana.
C. Bipirámide trigonal.
D. Octaédrica.
E. Trigonal plana.

13. ¿Qué geometrías son posibles para compuestos cuyos enlaces pueden describirse utilizando orbitales híbridos sp^3?

A. Tetraédrica, angular y bipirámide trigonal.
B. Tetraédrica, lineal y angular.
C. Tetraédrica, trigonal plana y lineal.
D. Tetraédrica, piramidal trigonal y angular.
E. Tetraédrica, piramidal trigonal y lineal.

14. ¿Cuántos moles de $Cl_2(g)$ se producen por electrolisis de una disolución acuosa concentrada de NaCl, si se utiliza una corriente de 2.00 A de intensidad durante 8.0 horas?. F = 96500 C mol-1

A. 0.298
B. 0.149
C. 0.894
D. 0.596
E. 0.00496

15. La semi-reacción que ocurre en el ánodo durante la electrolisis de cloruro sódico fundido es:

A. $Na^{+}(l) + e^{-} \rightarrow Na(l)$
B. $Cl^{2}(g) + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}(l)$
C. $2H_{2}0(l) \rightarrow 02(g) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-}$
D. $2Cl^{-}(l) \rightarrow Cl^{2}(g) + 2e^{-}$
E. $Na(l) \rightarrow Na^{+}(l) + e^{-}$

16. Los números atómicos del manganeso y níquel son 25 y 28 respectivamente. Los iones Mn (II) y Ni (II) son, respectivamente:

A. Iones d^5 y d^7
B. Ambos iones son d^5
C. Iones d^5 y d^8
D. Iones d^6 y d^9
E. Ambos iones son d^8

17. ¿Cuántos moles de iones se producen cuando se disuelve en agua un mol de K2 [Ni(CN)4J ?

A. 5
B. 6
C. 7
D. 3
E. 4

18. El carbono natural contiene 1.11 % de carbono-13. Calcule los gramos de carbono-13 que contienen 100.0 kg de metano, CH_4.

A. 8.31x102
B. 7.48x104
C. 69.2
D. 1.11x103
E. 0.831

19. ¿Cuál de los siguientes pares de especies químicas son isoelectrónicas ?

A. Ne y Ar
B. F^- y Cl^-
C. Ne y F^-
D. Na^+ y K^+
E. Na^+ y Na

20. El litio natural contiene dos isótopos, Li-6 y Li-7, con masas atómicas 6.0151 y 7.0160 y los porcentajes de abundancia son 7.42 y 92.58, respectivamente. La masa atómica media para el litio es:

A. 6.089
B. 7.0160
C. 6.01510
D. 6.941
E. 6.5156

21.¿Cuál de las siguientes cantidades de materia contiene mayor número de moléculas ?

A.5.O g de CO
B.5.O g de $C0_2$
C.5.0 g de H_20
D.5.0 g de 03
E.5.0 g de C12

22. ¿Cuales de las siguientes condiciones darán lugar a una reacción espontánea a cualquier temperatura ?

A. $\Delta H<0$, $\Delta S<0$
B. $\Delta H>0$, $\Delta S=0$
C. $\Delta H>0$, $\Delta S>0$
D. $\Delta H>0$, $\Delta S<0$
E. $\Delta H<0$, $\Delta S>0$

23. Para la siguiente reacción : $CaC0_3(s) \Leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$, K = 2,8x10-9 a 25°C. Calcule $\Delta G°$ a esta temperatura. R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}

A. - 48.7 kJ mol^{-1}
B. 48.7 kJ mol^{-1}
C. 69.9 kJ mol^{-1}
D. - 21.2 kJ mol^{-1}
E. 21.2 kJ mol^{-1}

24. ¿Cuál de las siguientes proposiciones es cierta ?

A. Todas estas proposiciones son falsas.
B. Las reacciones espontáneas siempre tienen $\Delta H° > 0$
C. Las reacciones con valores positivos de $\Delta S°$ siempre son espontáneas a alta temperatura.
D. Las reacciones espontáneas siempre tienen $\Delta G° > 0$
E. Las reacciones espontáneas siempre tienen $\Delta H° < 0$

25. Para la reacción: $Hg(l) \Leftrightarrow Hg(g)$, Kp a 100°C es 0.00036 atm y $\Delta G°$ a100°C es:

A. - (8.314) (100) (2.30) log (0.00036)
B. + (8.314) (373) (2.30) log (0.00036)
C. 0
D. + (8.314) (100) (2.30) log (0.00036)
E. - (8.314) (373) (2.30) log (0.00036)

26. Los potenciales estándar de reducción para las siguientes reacciones son:

$Ag^+(aq) + e^- \Leftrightarrow Ag(s)$ E° = 0.80 v
$Fe^{3+}(aq) + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}(aq)$ E° = 0.77 v
$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \Leftrightarrow Cu(s)$ E° = 0.34 v

El agente reductor más fuerte es:

A. $Ag^+(aq)$
B. Ag (s)
C. $Fe^{2+}(aq)$
D. Cu (s).
E. $Cu^{2+}(aq)$

27. Los productos de la electrolisis de $MgC1_2$ fundido son:

A. $H_2(g)$ Y $Cl_2(g)$
B. Mg(l) y $OH^-(aq)$
C. Mg(1) y $C1_2(g)$
D. Mg(1) y $0_2(g)$
E. $H_2(g)$ Y $0_2(g)$

28. Si se hace pasar, una carga eléctrica de 1020 C a través de una disolución de $AgN0_3(aq)$, calcule el número de moles de plata depositados. F = 96.500 C mol-1

A. 0.0212
B. 2.00
C. 0.010
D. 1.00
E. 0.0424

29, En la siguiente reacción, ¿cuál es el agente reductor ?

$2\ Al(s) + 20H^-(aq) + 6H_20(1) \Leftrightarrow 3H_2(g) + 2A1(OH)_4^-(aq)$

A. H_20
B. OH^-
C. H2
D. Al
E. Al $(OH)4^-$

30. Para la siguiente semi-reacción redox : $Cl0^-(aq) \Leftrightarrow Cl^-(aq)$, en medio básico ¿cuántos electrones aparecen en la reacción ajustada

A. 1
B. 2
C. 6
D. 3
E. 8

31. ¿Cuál de las siguientes especies químicas actúa sólamente como agente reductor ?

A. H2
B. S
C. Na^+
D. Na
E. F_2

32. Para convertir $C10_4^-$ en Cl^- se necesita:

A. Temperatura alta.
B. Una base fuerte.
C. Un ácido fuerte.
D. Un agente reductor.

j
E. Un agente oxidarte.

33. La semi-reacción ajustada que representa $H_20_2(aq)$ actuando como un agente oxidarte en disolución ácida es:

A. $2H_20(l) \Leftrightarrow H_20_2(aq) + 2H^+ (aq) + 2e^-$
B. $H_20_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e- \Leftrightarrow 2H_20(1)$

'I
C. $H_20_2(aq) \Leftrightarrow 0_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$

1
D. $H_20_2(aq) \Leftrightarrow 0_2(g) + H_2(g) + 2e^-$
E. $0_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \Leftrightarrow H_20_2(aq)$

34. Si la entalpía de vaporización del agua a 100°C es 40.7 kJ mor' , calcule ΔS para la vaporización de 1.00 mol de $H_20(1)$ a esta temperatura.

A. 109 J K^{-1}
B. -109 J K^{-1}
C. 136 J K^{-1}
D. -40600 J K^{-1}
E. 40600 J K^{-1}

35. La entropía del universo:

A. Es siempre cero.
B. Siempre aumenta.
C. Permanece constante.
D. Siempre disminuye.
E. No tiene ninguna relación con el universo.

36. Para una reacción, OH° = -92 kJ y $\Delta S°$ = -65 J K^{-1} . Calcule el valor de $\Delta G°$ para esta reacción a 25° C.

A. + 19300 kJ
B. - 85 kJ
C. -111 kJ
D. -157 kJ
E. -73 kJ

37. Si el producto de solubilidad del AgBr(s) es $5.0x10^{-13}$ a 25°C, su solubilidad en agua es:

A. $2.5x10^{-6}$ mol L^{-1}
B. 7. lx 10^{-7} mol L^{-1}
C. $1.4x10^{-6}$ mol L^{-1}
D. El bromuro de plata es completamente insoluble
E. $2.5x10^{-13}$ mol L^{-1}

38. La relación entre la solubilidad en agua, s, y el producto de solubilidad, K_{ps} para el sólido iónico $Fe(OH)_3(s)$ es:

A. $9s^4 = K_{ps}$
B. $3s^4 = K_{ps}$
C. $3s^2 = K_{ps}$
D. $s = K_{ps}$
E. $27s^4 = K_{ps}$

39. ¿Cuál de los siguientes compuestos no es soluble en NaOH(aq) 2.0 mol L^{-1} ?

A. $Fe(OH)^3(s)$
B. NaOH(s)
C. $Be(OH)_2(s)$
D. NaCl(s)
E. $CH_3COOH(1)$

40. El bromuro de plata es más soluble en:

A. NaCl(aq) 0,10 mol L^{-1}
B. $H_20(1)$ pura
C. $HN0_3$(aq) diluído
D. $AgN0_3$(aq) 0,10 mol L^{-1}
E. NH_3(aq) diluido

41. Calcule el pH de una disolución saturada de $Ca(OH)_2$ si su producto de solubilidad de es $5.5x10^{-6}$.

A. 11.28
B. 8.72
C. 12.04
D. 12.34
E. 13.00

42. Indique lo que ocurre si se añade 0.01 mol de sal soluble $Cu(C10_4)_2$ (s) a 1 L de disolución de NaI03 (aq) 0,0010 M. K_{ps} $(Cu(I0_3)_2)$ = 7.4x10'8

A. No se producirá ninguna precipitación.
B. El valor de K_{ps} aumenta en un factor de 0.14.
C. Precipitará espontáneamente NaCl04 (s).
D. El valor de K_{ps} disminuye en un factor de 0.14.
F. Precipitará espontáneamente Cu(I03)2 (s).

43. Un hidróxido metálico anfótero se caracteriza porque es:

A. Soluble en ácidos y bases fuertes pero insoluble en disoluciones acuosas neutras.
B. Soluble en ácidos y bases fuertes y también en disoluciones acuosas neutras.
C. Soluble en ácidos fuertes y en disoluciones acuosas neutras pero insoluble en bases fuertes.
D. Soluble únicamente en exceso de base fuerte.
E. Insoluble en disoluciones acuosas a cualquier valor de pH.

44. ¿Cuál es el estado de oxidación del manganeso en el permanganato potásico, $KMn0_4$?

A.-8
B. +7
C. -7
D. +16
E. +8

45. Calcule el pH de una disolución de acetato sódico 1.0 M . K_a = 1.7x10-5 para el ácido acético.

A. 9.38
B. 2.38
C. 5.38
D. 4.77
E. 7.00

46-. El pH de una disolución 1.0x10-8 M del ácido fuerte HCl es:

A. 6.98
B. 8.00
C. 7.00
D. 1.00
E. 10.00

47. Ordene los siguientes ácidos desde el más fuerte al más débil. pK_a (ácido acético) = 4.76; pK_a (HS04) = 1.99; pK_a (HF) = 3.17.

A. HF, $HS04^-$, ácido acético
B. Acido acético, $HS04^-$, HF
C. $HS04^-$, HF, ácido acético
D. Acido acético, HF, $HS04^-$
E. HF, ácido acético, $HS04^-$

48. ¿Cuál de las siguientes sales forma una disolución ácida cuando se disuelve en agua ?

A. $(NH_4)_3P0_4$
B. NH_4F
C. NH_4CN
D. $(NH_4)_2C0_3$
E. $(NH_4)_2S$

49. En la valoración de un ácido débil con una base fuerte, el pH en el punto de equivalencia es:

A. 14
B. 7.0
C. Menor que 7
D. Mayor que 7
E. Igual que el pK_a del ácido débil

50. ¿Cuál de las siguientes mezclas acuosas no es una verdadera disolución reguladora?.El volumen total es un litro.

A. 1.0 mol de NH_3 + 0.5 mol de KOH
B. Ninguna de estas disoluciones.
C. 1.0 mol de NH_3 + 0.5 mol de HCI D. 1.0 mol de NH_3 + 0.5 mol de NH_4Cl
E. 1.0 mol de NH_4C1 + 0.5 mol de KOH



IX OLIMPIADA NACIONAL DE OUIMICA

Madrid 24-26 abril 1996

Problema 1

Se prepara una disolución disolviendo 9,1 gramos de cocaína ($C_{17}H_{21}O_4N$) en 50 ml de agua y se obtiene un pH de 11,09. Teniendo en cuenta que el equilibrio de disociación de la cocaína puede representarse esquemáticamente según la ecuación:

$C_{17}H_{21}O_4N + H_2O \rightleftarrows C_{17}H_{22}O_4N^+ + OH^-$

a) Calcular el pK_b de la cocaína.
b) ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico 0,4 N hay que añadir a la disolución anterior para que el pH sea de 8,10 ?
c) Calcular el pH si a la disolución del apartado b) se le añaden 0,16 gramos de hidróxido sódico. .

Para determinar el porcentaje de cocaína contenido en un alijo de droga se disolvieron en agua 10 gramos de la sustancia encontrada hasta completar 100 ml, y la disolución así obtenida se valoró con ácido clorhídrico 0,5 M, en presencia de un indicador, observándose que el viraje del indicador se producía al añadir 8 ml de la disolución de ácido clorhídrico.

d) Determinar el porcentaje en peso de cocaína presente en la sustancia analizada.

e) Calcular el pH en el punto de equivalencia de la valoración anterior.

Datos: Peso atómico de C = 12, H = 1, N = 14, O = 16, Na = 23.

Problema 2

Si el producto de solubilidad del ioduro de plomo a 25°C es $1{,}10^{-9}$. Calcule:

a) Su solubilidad expresada en gramos por 100 ml

b) Los gramos de iones I^- y Pb^{2+} en 500 ml de disolución saturada

c) La concentración de los iones ioduro y plomo en el equilibrio así como los gramos de sal que precipitan cuando se mezclan 50 ml de una disolución 10^{-4} M de ioduro sódico con otros 50 ml de disolución 10^{-3} M de nitrato de plomo

d) La concentración de los iones ioduro y plomo y los gramos de sal que precipitan cuando a la disolución forrnada en el apartado anterior le añadimos 3,32 g de. ioduro potásico (Se supone que no existe variación apreciable en el volumen).

DATOS: Masas atómicas I = 126,9; Pb = 207,2 ; K = 39,1

Problema 3

La descomposición térmica del hidrógeno carbonato de sodio (sólido) produce carbonato de sodio (sólido), dióxido de carbono (gas) y agua (gas). Por eso se utiliza en la fabricación del pan, ya que, el dióxido de carbono que se desprende produce pequeñas burbujas en la masa, haciendo que ésta "suba" al hornear el pan.

a) Ajustar la reacción, escribiendo las fórmulas de todos los compuestos que intervienen en la misma.

b) Calcular el calor de reacción en condiciones estándar y el intervalo de temperaturas en el que la reacción será espontánea, a partir de los siguientes datos termodinámicos:

Compuesto	$\Delta H_f°$	S°
Hidrógeno carbonato de sodio$_{(sólido)}$	-947,7 kJ·mol^{-1}	102,1 J·mol^{-1}·K^{-1}
Carbonato de sodio$_{(sólido)}$	-1131,0 kJ· mol^{-1}	136,0 J·mol^{-1}·K^{-1}
Dióxido de carbono$_{(gas)}$	-393,5 kJ· mol^{-1}	213,6 J· mol^{-1}·K^{-1}
Agua$_{(gas)}$	-241,8 kJ· mol^{-1}	188,7 J· mol^{-1}·K^{-1}

c) Determinar los valores de las constantes de equilibrio K_p y K_c, a 25°C.

d) Si se calientan a 125°C 100g de hidrógeno carbonato de sodio en un recipiente cerrado de 2L de capacidad, d-1) ¿qué valor tendrá la presión parcial de cada uno de los gases y la presión total en dicho recipiente cuando se alcance el equilibrio?; d-2) ¿qué. masa de hidrógeno carbonato sódico se habrá descompuesto a esa temperatura y qué masa total de sólido quedará en el recipiente?

e) Si a una temperatura T se obtiene una presión total de 5,0 atm al alcanzar el equilibrio, ¿cuál será el valor de dicha temperatura?

Suponer en todos los casos un comportamiento ideal de los gases.

<u>DATOS</u> Constante de los gases R=8,31 J·K^{-1}·mol^{-1} = 0,082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}
Masas atómicas:. Na = 23, H=1, C=12, 0=16

Problema 4

Un estudiante de Química observó en el laboratorio que al añadir 500 ml de ácido clorhídrico 0,05 M a 0,2790 g de limaduras de Fe metálico, este último se disolvía:

a) Escribir la reacción de disolución del Fe metálico con el ácido clorhídrico

b) ¿Cuál es el pH de la disolución obtenida al disolver el Fe metálico en ácido clorhídrico?

c) Si a la disolución anterior se añaden 0,2409 g de $FeNH_4(S0_4)_2 \cdot 12H20$ ¿Cual será el potencial de equilibrio de la disolución resultante?

El estudiante pensó en la posibilidad de construir una pila, en la que uno de los electrodos estuviese constituido por una barra de Pt sumergida en la disolución resultante del apartado c), y el otro electrodo fuese una barra de Zn sumergida en una disolución que contiene 5,748 g/l de $ZnS0_4 \cdot 7H_20$.

Al unir los electrodos mediante un puente salino y conectarse un voltímetro entre ambos electrodos Qué diferencia de potencial debería observarse?

e) Escribir ta semireacción que se produce en el cátodo y la que se produce en el ánodo

DATOS: Masas atómicas: Fe = 55,8; C =12; N =14; H =1; 0 =16; Zn = 65,4

Potenciales normales de reducción: E° Fe^{3+}/Fe^{2+} =0,77 V; E° Fe^{2+}/Fe = - 0,44 V; E° H^+/H_2=0 V; E° Zn^{2+}/Zn = - 0,76 V

Pruebas de la Olimpiada Nacional de Química

Ciudad Real, 1997

Cuestionario

Cuestionario Temático Nerea Iza
Dpto. Química Física I
Universidad Complutense

La respuesta correcta de cada pregunta está señalada con el símbolo >.

1. Señale la proposición correcta:

a) En 22.4 L de oxígeno gaseoso, a 0º C y 1 atm, hay N (número de Avogadro) átomos de oxígeno.

>b) **En una reacción, el número total de átomos de los reactivos es igual al número total de los productos.**

c) En una reacción entre gases, el volumen total de los reactivos es igual al volumen total de los productos

(medidos a la misma P y T).

d) En una reacción, el número total de moles de los reactivos es igual al número total de moles de los productos.

e) El volumen de 16 g de oxígeno es igual al de 16 g de hidrógeno (a la misma P y T).

2. ¿Cuál de las siguientes combinaciones de valores para n, l, m, s, representa una de las soluciones permitidas de la ecuacion de ondas para el átomo de hidrógeno?

n l m s

a) 2 0 3 -1/2

>b) **2 0 0 +1/2**

c) 2 1 -1 +1/3

d) 4 2 3 -1/2

e) 5 6 1 +1/2

3. Señale la proposición correcta:

>a) **El número de electrones de los iones Na+ es igual al de los átomos neutros del gas noble Ne.**

b) El número atómico de los iones Na+ es igual al del gas noble Ne.

c) Los iones Na+ y los átomos de gas noble Ne son isótopos.

d) El número de protones de los iones 23Na+ es igual al de los átomos de 22Ne.

e) La masa atómica de los iones 23Na+ es igual a la de los átomos de 22Ne.

4. Señale la proposición correcta:

a) La longitud de onda característica de una partícula elemental depende de su carga.

>b) **La transición n = 1 a n = 3 en el átomo de hidrógeno requiere más energía que la transición n = 2 a n = 5.**

c) Dos fotones de = 400 nm tienen distinta energía que uno de = 200 nm.

d) Los fotones de luz visible (500 nm) poseen menor energía que los de radiación infrarroja (= 10000 nm).

e) Las energías de los electrones de H y He+ son iguales si el número cuántico n es el mismo.

5. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas de átomos neutros:

X : 1s2 2s2 p6 ; Y : 1s2 2s2p5 3s1

a) La configuración de Y corresponde a un átomo de sodio.

>b) **Para pasar de X a Y se consume energía.**

c) La configuración de Y representa a un átomo del tercer periodo.

d) Las configuraciones de X e Y corresponden a diferentes elementos.

e) La energía para arrancar un electrón es igual en X que en Y.

6. De las reacciones químicas que se formulan a continuación, indique la única que puede tener lugar:

a) Ca3N2 + 2H2O → N2 + 2Ca(OH)2 + Ca2+

b) Ca3N2 + 3H2O→ 2NH3 + 3CaO

>c) **Ca3N2 + 6H2O→ 2NH3 + 3Ca(OH)2**

d) 4Ca3N2 + 9H2O→ 3HNO3 + 5NH3 + 12Ca

e) $NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + HCl$

7. Dada la reacción : $Cl_2 + 2NaI \rightarrow 2NaCl + I_2$, de los siguientes enunciados señale el que considere correcto:

a) La molécula de Cl_2 actúa como reductor.

b) Los iones Na^+ actúan como oxidantes.

>c) **El I_2 es el oxidante conjugado de los iones I^-.**

d) Los iones Cl^- son los oxidantes conjugados del Cl_2.

e) El número de oxidación del cloro aumenta en esta reacción.

8. Si el número de moles de electrones, así como el de todas las especies químicas que intervienen en la reacción de una pila se multiplica por dos:

a) El potencial de la pila se duplica.

b) El potencial se reduce a la mitad.

>c) **El potencial no varía.**

d) El potencial se eleva al cuadrado.

e) La intensidad de la corriente eléctrica permanece constante.

9. Los enlaces de hidrógeno:

a) Aparecen siempre que hay un átomo de hidrógeno.

b) Hacen disminuir, generalmente, las temperaturas de fusión y de ebullición.

c) Aparecen en moléculas como H_2O, NH_3 y CH_4.

>d) **Son muy fuertes cuando el elemento unido al hidrógeno es muy electronegativo.**

e) Poseen una energía de enlace superior a la de un enlace químico.

10. Para una reacción entre gases ideales del tipo: $2A \Leftrightarrow B + C$; $\Delta G^o = +20$ kcal, a 25º C. Si partimos sólo de A, a

25º C y 1 atm, en ausencia de B y C:

a) La reacción se produce hasta que $\Delta G^o = 0$, en cuyo caso $K_p = 1$.

>b) **La reacción no se produce espontáneamente.**

c) La reacción directa es siempre espontánea en todas las condiciones.

d) Por ser gases ideales, el equilibrio no depende de la temperatura.

e) La constante de equilibrio no depende de la temperatura.

11. Dada la siguiente reacción: CN-(aq) + H2O(l) → HCN(aq) + OH-(aq) . Si Ka para el ácido HCN es 4.8x10-10 , y Kw = 1x10-14 ,la constante de equilibrio para la reacción anterior es:

>a) **2.1x 10-5**

b) 2.1x 1011

c) - 4.8x10-10

d) 4.8x10-10

e) 2.1x10-3

12. Cuando se mezclan volúmenes iguales de disoluciones 0.1 M de HClO4 y KNO2, el pH de la disolución resultante será:

>a) **Entre 1 y 7.**

b) Igual al pKa del NO2-

c) Igual al pKa del HNO2

d) Igual a 7.

e) Entre 7 y 13.

13. Una disolución reguladora contiene concentraciones iguales de un ácido débil, HA, y su base conjugada A-. Si Ka para HA es 1.0x10-9 , el pH de la disolución reguladora es:

a) 1.0

b) 7.0

c) 5.0

d) 13.0

>e) **9.0**

14. ¿Cuál de las siguientes disoluciones es una disolución reguladora con un pH mayor de 7 ?. La constante Ka para el HCNO es 2.2x10-4 y Kb para el NH3 es 1.7x10-5.

>a) **10 mL NH3 0.1 M + 5.0 mL HCl 0.1 M**

b) 10 mL HCNO 0.1 M + 10 mL NaOH 0.1 M

c) Ninguna de estas.

d) 10 mL HCNO 0.1 M + 5.0 mL NaOH 0.1 M

e) 10 mL NH3 0.1 M + 10 mL HCl 0.1 M

15. Calcule el producto de solubilidad del PbBr2(s) si la solubilidad de ésta sal en agua a 25º C es 0.022 mol L-1.

a) 1.9x10-5

b) 1.1x10-5

>c) **4.3x10-5**

d) 9.7x10-4

e) 4.8x10-4

16. Para la reacción: Ag(OOCCH3) (s) → Ag+(aq) + CH3COO-(aq) , H es positivo. ¿Cuál de los siguientes cambios aumentará la solubilidad del acetato de plata en agua?

a) Disminución de la temperatura.

>b) **Adición de ácido nítrico.**

c) Adición de acetato de plata.

d) Adición de agua.

e) Adición de acetato sódico.

17. Indique lo que ocurre cuando se mezclan 50 mL de AgNO3(aq) 1.0 M y 50 mL de NaBrO3 (aq) 0.01 M.

Kps (AgBrO3) es 5.8x10-5.

>a) **Precipita espontáneamente $AgBrO_3$.**

b) El valor de Kps aumenta en un factor de 43.

c) El valor de Kps disminuye en un factor de 43.

d) No se produce precipitación.

e) Precipita espontáneamente $NaNO_3$.

18. ¿Cuál es el estado de oxidación del azufre en el ditionato sódico, Na2S2O4 ?

a) +8

b) -6

c) +6

>d) **+3**

e) -3

19. Para la siguiente reacción: $MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O$. Los agentes oxidante y reductor, respectivamente, son:

a) Cl^- y Cl_2

b) MnO_2 y Mn^{2+}

c) Cl^- y MnO_2

>d) **MnO_2 y Cl^-**

e) Cl^- y H^+

20. Si la entalpía de vaporización del agua a 100º C es 40.7 kJ mol-1, calcule S para la condensación de 1.00 mol de $H_2O(g)$ a esta temperatura.

a) 109 J K-1

b) 136 J K-1

>c) **-109 J K-1**

d) 40600 J K-1

e) -40600 J K-1

21. Para la siguiente reacción: $PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

a) $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$

b) $\Delta S = 0$

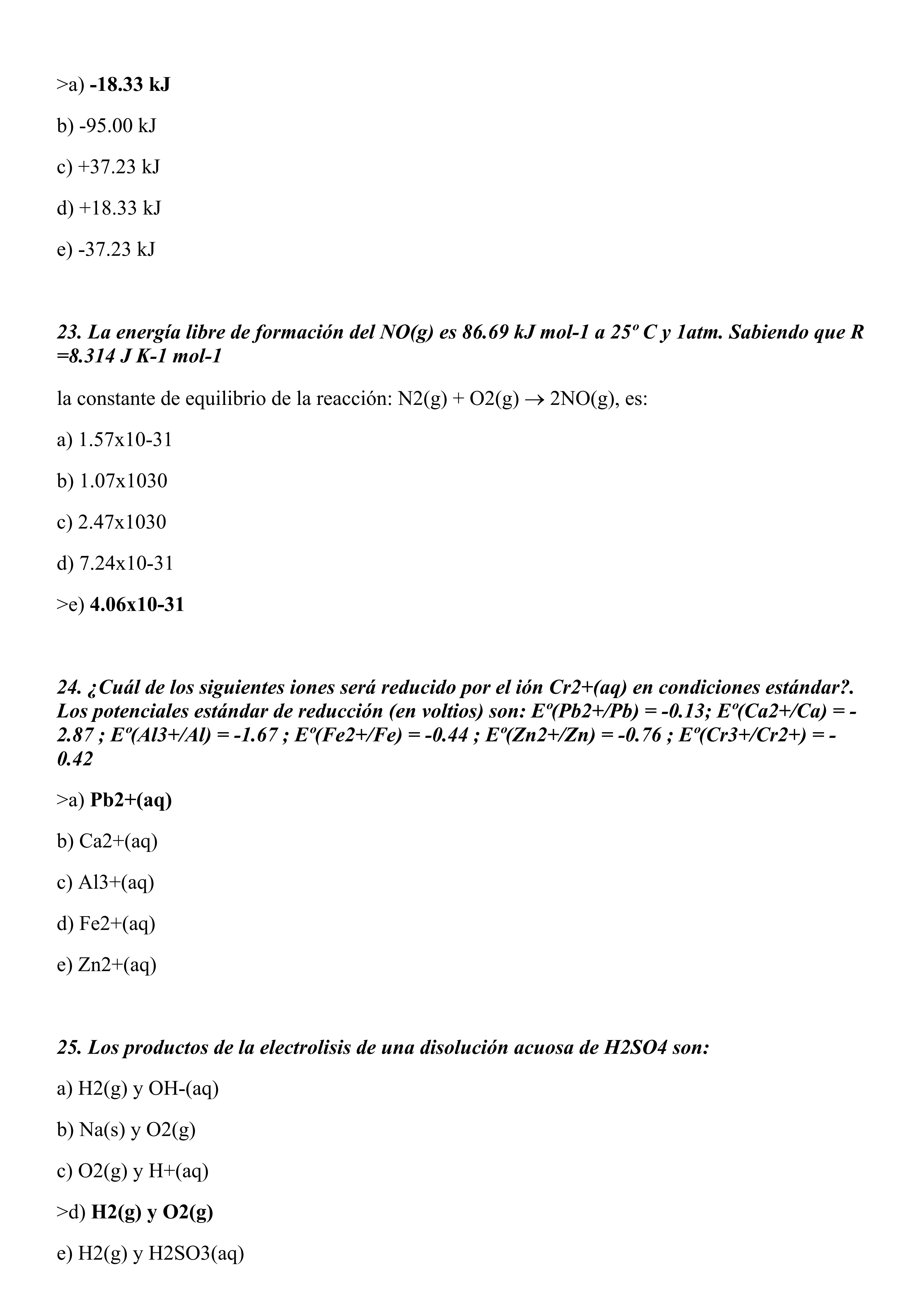
>c) **$\Delta S > 0$**

d) $\Delta S^o = 0$ para $Cl_2(g)$

e) $\Delta S < 0$

22. Para la siguiente reacción: $2Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$, el potencial estándar es 0.19 V a 25º C.

Sabiendo que F = 96489 C, el valor de Gº es:



>a) **-18.33 kJ**

b) -95.00 kJ

c) +37.23 kJ

d) +18.33 kJ

e) -37.23 kJ

23. La energía libre de formación del NO(g) es 86.69 kJ mol-1 a 25º C y 1atm. Sabiendo que R =8.314 J K-1 mol-1

la constante de equilibrio de la reacción: N2(g) + O2(g) → 2NO(g), es:

a) 1.57x10-31

b) 1.07x1030

c) 2.47x1030

d) 7.24x10-31

>e) **4.06x10-31**

24. ¿Cuál de los siguientes iones será reducido por el ión Cr2+(aq) en condiciones estándar?. Los potenciales estándar de reducción (en voltios) son: Eº(Pb2+/Pb) = -0.13; Eº(Ca2+/Ca) = -2.87 ; Eº(Al3+/Al) = -1.67 ; Eº(Fe2+/Fe) = -0.44 ; Eº(Zn2+/Zn) = -0.76 ; Eº(Cr3+/Cr2+) = -0.42

>a) **Pb2+(aq)**

b) Ca2+(aq)

c) Al3+(aq)

d) Fe2+(aq)

e) Zn2+(aq)

25. Los productos de la electrolisis de una disolución acuosa de H2SO4 son:

a) H2(g) y OH-(aq)

b) Na(s) y O2(g)

c) O2(g) y H+(aq)

>d) **H2(g) y O2(g)**

e) H2(g) y H2SO3(aq)

26. El nùmero atómico del Fe es 26. Si el Ru está exactamente debajo del Fe en la tabla periódica, el ión Ru(II) tiene una configuración periódica:

a) d9

b) d7

c) d8

d) d5

>e) **d6**

27. Un isótopo del elemento K tiene número de masa 39 y número atómico 19. El número de electrones, protones y neutrones, respectivamente, para este isótopo es:

a) 19, 20, 19

b) 19, 39, 20

c) 19, 19, 39

>d) **19, 19, 20**

e) 20, 19, 19

28. Para los siguientes compuestos, H2O, KI, H2S, CH4 . ¿Qué respuesta tiene los compuestos ordenados por valores decrecientes de puntos de ebullición?

a) H2O > KI > H2S > CH4

b) KI > H2O > CH4 > H2S

>c) **KI > H2O > H2S > CH4**

d) KI > H2S > H2O > CH4

e) KI > CH4 > H2S > H2O

29. Para la siguiente reacción: P4(s) + 5O2(g) + 6H2O(l) → 4H3PO4(l) . Si reaccionan 40.0 g de O2(g) con P4(s) y sobran 8.00 g de O2(g) después de la reacción, ¿cuántos gramos de P4(s) se quemaron?

Masas atómicas: O = 16; P = 31

a) 8.00

b) 37.2

c) 48.0

d) 31.0

>e) **24.8**

30. Se disuelven 12.8 g de carbonato sódico en la cantidad de agua suficiente para preparar 325 mL de disolución. La concentración de esta disolución en mol L-1 es:

a) 3.25

b) 0.121

c) 0.0393

>d) **0.372**

e) 12.8

Masas atómicas: O = 16; C = 12; Na = 23

31. ¿Cuál de los siguientes átomos tiene la primera energía de ionización más baja?

a) Ne

b) F

c) He

>d) **Li**

e) O

32. La geometría de una molécula que no tiene enlaces múltiples, y que tiene un átomo central con dos pares de electrones enlazantes y un par solitario,es

>a) **Angular.**

b) Piramidal triangular.

c) Lineal.

d) Tetraédrica.

e) Triangular plana.

33. La forma geométrica de la molécula de formaldehído, H2CO, es:

a) Lineal.

>b) **Triangular plana.**

c) Angular.

d) Piramidal triangular.

e) Tetraédrica.

34. ¿Cuántos enlaces y enlaces hay ,respectivamente, en la molécula de $F_2C=CF_2$?

>a) **5 y 1**

b) 4 y 2

c) 5 y 2

d) 4 y 1

e) 6 y 0

35. Utilice la teoría de orbitales moleculares para predecir cuál de las siguientes especies tiene la mayor energía de enlace.

a) OF^+

b) NO^-

>c) **CF^+**

d) NF

e) O_2

36. Los calores molares de vaporización de los halógenos, X_2, aumentan de arriba a abajo en la tabla periódica debido a:

a) Fuerzas ión-dipolo.

>b) **Fuerzas de London.**

c) Fuerzas culómbicas.

d) Fuerzas dipolo-dipolo.

e) Enlace de hidrógeno.

37. Calcule la concentración de agua en la fase gas a 25º C, si la presión de vapor de agua a esta temperatura es 3.17 kPa . La constante R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}

a) 0.0313 M

>b) **0.00128 M**

c) 0.0884 M

d) 55.4 M

e) 0.142 M

38. Para la siguiente reacción: $4NH_3(g) + 7O_2(g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + 6H_2O(g)$. Si inicialmente [N_2O_4] = [H_2O] = 3.60 mol L^{-1} , y en el equilibrio la concentración de agua que queda sin reaccionar es [H_2O] = 0.60 mol L^{-1} , calcule la concentración.de equilibrio de $NH_3(g)$ en mol L^{-1}.

a) 3.00

>b) **2.00**

c) 2.40

d) 0.90

e) Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.

39. Para la siguiente reacción: $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$, H = +58.2 kJ. ¿Cuál de las siguientes modificaciones producirá un aumento en la concentración de $NO_2(g)$?

>a) **Un aumento de la temperatura.**

b) Una disminución del volumen.

c) La concentración de $NO_2(g)$ permanecerá constante ya que está en el equilibrio.

d) Un aumento de la presión.

e) Una disminución de la temperatura.

40. La posición de equilibrio no se ve afectada apreciablemente por cambios en el volumen del recipiente para la reacción:

>a) **$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$**

b) $P_4(s) + 6Cl_2(g) \rightarrow 4PCl_3(l)$

c) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

d) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g)$

e) $H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + 1/2\ O_2(g)$

41. Para la reacción: $NH_2CO_2NH_4(s) \rightarrow 2NH_3(g) + CO_2(g)$, en el equilibrio la presión total del gas es 0.843 atm a 400K. La constante de equilibrio Kp a esta temperatura es:

a) 0.0222

b) 0.00701

c) 0.843

>d) **0.0888**

e) 0.599

42. La semirreacción que ocurre en el ánodo durante la electrolisis de cloruro sódico fundido es:

a) Na+(l) + e- → Na(l)

b) Cl2(g) + 2e- → 2Cl-(l)

c) 2H2O(l) → O2(g) + 4H+(aq) + 4e-

>d) **2Cl-(l) → Cl2(g) + 2e-**

e) Na(l) → Na+(l) + e-

43. La temperatura crítica en un diagrama de fases para una sustancia pura es:

a) La temperatura a la que tiene lugar el punto triple.

b) La temperatura a la que termina la curva de sublimación.

c) La temperatura a la que el sólido, líquido y gas existen en equilibrio.

>d) **La temperatura por encima de la cual el gas no se puede licuar por aumento de presión .**

e) La temperatura a la que termina la curva de puntos de fusión.

44. El punto de ebullición normal de un lìquido es:

a) Ninguno de estos.

b) La temperatura a la que la presión de vapor iguala a la presión atmosférica.

c) La temperatura por encima de la cual un gas no puede ser condensado.

>d) La temperatura a la que su presión de vapor es igual a una atmósfera.

e) La temperatura a la que se alcanza el equilibrio entre el líquido y el gas.

45. Si 2.07x1022 átomos de un determinado elemento pesan 2.48 g , su masa molecular en g mol-1 es:

a) 5.13

b) 36.0

>c) **72.1**

d) 22.4

e) 144

Pruebas de la Olimpiada Nacional de Química

Ciudad Real, 1997

PROBLEMAS

Problema 1

J. Fernández Baeza
Dpto. Química Inorgánica
Universidad Castilla-La Mancha

La reacción en fase gaseosa, que a continuación se describe :

$$I_2 + \text{ciclopenteno} \rightleftharpoons 2HI + \text{ciclopentadieno}$$

ciclopenteno= ciclopentadieno=

presenta una constante de equilibrio entre 450 y 700 K, que viene dada por la ecuación :

$$\ln K_p = 17.39 - \frac{11200}{T}$$

a. Calcule la energía libre de Gilbbs, normal ΔG^{o} , para la reacción a 575 K.

b. Calcule la presión parcial de equilibrio del yodo cuando se mezclan cantidades equimolares de yodo y ciclopenteno a una presión inicial total de 10 atm y 460 K.

c. Si el ciclopentadieno se trata con hidróxido potásico, se produce una desprotonación sobre el carbono saturado, obteniéndose ciclopentadienuro potásico. Escriba y ajuste esta reacción.

d. Cuando a este ciclopentadienuro se le adiciona cloruro ferroso tetrahidratado se obtiene, por precipitación en frío, un complejo de tipo "sandwich"(un centro metálico entre dos anillos aromáticos paralelos) que es el ferroceno -bis(ciclopentadienil) hierro(II)-. Escriba y ajuste esta reacción.

e. Si en el proceso del apartado anterior partimos de 10 g de cloruro ferroso tetrahidratado, ¿qué rendimiento se alcanzaría si se obtuviesen 3.5 g de ferroceno?.

DATOS : Masas atómicas : Fe = 55.8 ;Cl = 35.5 ; C = 12 ; H = 1 ;

O = 16 ; K = 39

R = 8.3143 $JK^{-1}mol^{-1}$

a)

Valor de la energía libre de Gibbs : **9991.7 J/mol**

Cálculos :

Teniendo en cuenta la ecuación

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

podemos calcular ΔG° de manera inmediata:

$$\Delta G^{\circ} = -RT\left(17.39 - \frac{11200}{575}\right) = 9991.7 \text{ J/mol}$$

b)

Presión parcial de iodo en equilibrio : **4.82 atm**

Cálculos

Llamemos x a la presión de ciclopentadieno, entonces:

$$p_{HI} = 2x \qquad p_{I2} = P_{ciclopenteno} = P_{inicial} - x$$

y, por lo tanto

$$Kp = \frac{(P_{HI})^2 \cdot P_{ciclopentadieno}}{P_{I2} \cdot P_{ciclopenteno}} = \frac{4x^3}{(P_{inicial} - x)^2}$$

Por otra parte, la constante de quilibrio a 460 K se calcula fácilmente, sustituyendo T por su valor en la ecuación del enunciado $Kp = 9.5.10^{-4}$

Como la presión inicial total es de 10 atmósferas, la presión inical de iodo ó ciclopenteno será de 5 atm., entonces

$$Kp = \frac{4x^3}{(5 - x)^2} = 9.5.10^{-4}$$ despreciando x frente a 5 $x = 0.18$ atm

y la presión parcial del yodo valdrá: $P_{I2} = 4.82$ atm

c)

Ecuación ajustada de la reacción :

C_5H_6 + KOH ⟶ $K(C_5H_5)$ + H_2O

d) Ecuación ajustada de la reacción :

$2K(C_5H_5)$ + $FeCl_2.4H_2O$ ⟶ $Fe(C_5H_5)_2$ + $2KCl$ + $4H_2O$

e)

Rendimiento de obtención de Ferroceno : **37.6%**

Cálculos :

La conversión teórica de ferroceno se calcula a partir de la ecuación del apartado anterior

$2K(C_5H_5)$ + $FeCl_2.4H_2O$ ⟶ $Fe(C_5H_5)_2$ + $2KCl$ + $4H_2O$

que indica que 1 mol de cloruro ferroso tetrahidratado forma teóricamente 1 mol de ferroceno. Como la cantidad de cloruro ferroso es de 10 g, entonces:

$$10\ g\ FeCl_2.4H_2O\ \frac{1\ mol\ FeCl_2.4H_2O}{198.8\ g\ FeCl_2.4H_2O} = 0.05\ mol\ FeCl_2.4H_2O$$

Por lo tanto, la cantidad teórica de ferroceno que se debe obtener es:

$$0.05\ mol\ FeCl_2.4H_2O\ \frac{185.8\ g\ ferroceno}{1\ mol\ ferroceno} = 9.3\ g\ ferroceno$$

El rendimiento será:

$$Rendimiento\ \% = \frac{cantidad\ obtenida}{cantidad\ teórica}\ 100 = \frac{3.5\ g\ obtenidos}{9.3\ g\ teóricos}\ 100 = 37.6\%$$

Problema 2

J. Lucas
Dpto. Química Analítica
Universidad Castilla-La Mancha

A) Calcula el pH de las siguientes disoluciones:

a) la que se obtiene al disolver 2.3 g de HNO_3 en agua desionizada hasta conseguir 150 ml de disolución. Datos: N = 14, O = 16, H = 1. El HNO_3 está totalmente disociado.

b) una disolución saturada de $Ca(OH)_2$. Datos : $K_s = 7.9\ 10^{-6}$. El $Ca(OH)_2$ disuelto está totalmente disociado.

c) una disolución de HCl cuya concentración es $2.0\ 10^{-9}$ M .Datos : $K_w = 1.0\ 10^{-14}$.

d) una disolución 0.4 M de metilamina (CH_3-NH_2) .La metilamina se comporta como base debil, tomando un H^+ del H_2O. Datos : K_b= 1.9 10^{-5}

B) Indica razonadamente si en los siguientes casos se formarian precipitados

a) al añadir 1.0 g de $AgNO_3$ a 50 ml de CH_3-COOH suponiendo que no varia el volumen total. Datos : K_a (CH_3-COOH) = 1.8 10^{-5}; K_s(CH_3-COOAg)= 2.0 10^{-3}. Ag=108, N=14, O=16

b) cuando se mezclan volumenes identicos de una disolucion de Na_2CO_3 1.0 10^{-4} M con otra de $BaCl_2$ 1.0 10^{-3} M . Datos : K_s ($BaCO_3$)= 8.0 10^{-10}

C) El potencial de reducción del permanganato potasico en una disolución en la que las concentraciones de permanganato y de Mn(II) son iguales depende unicamente del pH. Si el potencial normal del semisistema MnO^-_4/Mn^{2+} es de 1.52 Voltios partiendo de la ecuación de Neerst que establece que :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n}\log\frac{\left[MnO_4^-\right]^x\left[H^+\right]^y}{\left[Mn^{2+}\right]^z}$$

, donde los valores de x, y ,z y n se determinan al ajustar el semisistema de reducción.

a) Calcula como varia el potencial de reducción del semisistema MnO^-_4/Mn^{2+} en función del pH .

b) Determina a partir de qué valor de pH el permanganato no será capaz de oxidar los iones Br^- a Br_2 , considerando que el potencial normal del semisitema $1/2Br_2/Br^-$ es de 1.07 Voltios.

Solución:

A)

a)

pH = 0.61
Cálculos $\left[HNO_3\right] = \left[H^+\right] = \frac{\frac{2.3}{63}}{0.50} = 0.243M$; pH = -log 0.243 = 0.61

b)

pH = 6.99
Cálculos $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ $K_w = 10^{-14}$

$\left[H^+\right]_{total} = \left[H^+\right]_{HCl} + \left[H^+\right]_{H_2O} = 2.0\cdot 10^{-9} + 1.0\cdot 10^{-7} = 1.02\cdot 10^{-7}$; pH = -log 1.02 10^{-7} = 6.99

c)

pH =12.4
Cálculos $Ca(OH)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$ s s 2s $K_s = s(2s)^2 = 4s^3;\ s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0.0125M; \left[OH^-\right] = 2s = 0.025$ pOH=1.6 ; pH=14-1.6=12.4

d)

pH = 11.44
Cálculos $CH_3-NH_2 + H_2O \Leftrightarrow CH_3-NH_3^+ + OH^-$ $K_b = \frac{c\,\alpha^2}{(1-\alpha)} \cong c\,\alpha^2;\ \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$ c(1-α) c α c α Se desprecia α frente a 1 $\left[OH^-\right]$= c α = 2.75 10^{-3} ; pOH = 2.56; pH = 14-2.56 = 11.44

B)

Se formará precipitado	Si	No
a)		No se forma
Cálculos $\left[AgNO_3\right] = \left[Ag^+\right] = \frac{1}{0.05\cdot 170} = 0.117\,M$		

$K_a = \frac{[Ac^-]\cdot[H^+]}{[HAc]} = \frac{x^2}{0.05-x} = 1.8\cdot10^{-5}; [Ac^-] = x = 9.4\cdot10^{-4}\ M$ $[Ag^+]\cdot[Ac^-]$ = 0.117 x 9.4 10^{-4} = 1.1 10^{-4} < 2 10^{-4}

Se formará precipitado	Si	No
b)	Si se forma	
Calculos $Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$ $BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$ $Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$ 0 2 10^{-4} 10^{-4} 0 10^{-3} 2 10^{-3} Al mezclar identicos volumenes las concentraciones se reducen a la mitad $[Ba^{2+}] = 0.5\cdot10^{-3}\ M$ $[CO_3^{2-}] = 0.5\cdot10^{-4}\ M$ $[Ba^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}] = 0.5\cdot10^{-3}\cdot0.5\cdot10^{-4} = 2.5\cdot10^{-8}$ >8 10^{-9} =$K_s(BaCO_3)$		

C)

a)

E =1.52-0.236 pH
Cálculos $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ $E^0 = 1.52V$ $E = E^0 - \frac{0.059}{n}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}$ Como $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ $E = E^0 - \frac{0.059}{n}\log\frac{1}{[H^+]^8}$ $E = E^0 - \frac{0.059\cdot8}{5}pH = 1.52 - 0.236pH$

b)

pH$\leq$1.90
Cálculos   Para que el permanganato oxide al bromuro, su potencial de reducción debe ser mayor de 1.07 V

$1.07 \leq 1.52 - 0.236pH$ $pH \leq \frac{1.52-1.07}{0.236} = 1.90$

Problema 3

B. Cabañas Galán
Dpto. Química Física
Universidad Castilla-La Mancha

Se introdujo en un recipiente una mezcla de 11,02 mmol de H_2S y 5,48 mmol de CH_4 , junto con un catalizador de Pt, estableciendose el siguiente equilibrio, a 700ºC y 762 torr:

$2H_2S(g) + CH_4(g) \Leftrightarrow 4H_2(g) + CS_2(g)$

La mezcla de reacción se separo del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente , a la cual las velocidades de las reacciones directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla se encontraron 0,711

mmol de CS_2 .

Dato: R = 83,145 cm^3 bar mol-1 K^{-1}

a) Calcular Kºp y Kºc y Kºx a 700ºC

b) Determinar si el proceso es espontaneo o no a esa temperatura.

c) Explica como afectaria al equilibrio las siguientes variaciones,

- Aumento de la presión total.
- Disminución de la concentración de CH_4
- Aumento de la temperatura si el proceso es exotermico a 700 ºC.

SOLUCIONES

a)	
Kpº= 0.000331 Kcº= 1402.74	

$Kx^o = 5.7 \times 10^{-10}$	

b) ΔG^o = 64.8 kJ7 /mol	No es espontánea a esa T.

c) Hay que explicarlo	
1.- Desplaza el equilibrio	←
2.- Desplaza el equilibrio 3.- Desplaza el equilibrio	← ←

Problema 4

A. Sánchez Migallón
Dpto. Química Orgánica
Universidad Castilla-La Mancha

Treinta gramos de un compuesto orgánico, formado por C, H y O, se queman en exceso de oxígeno y se producen 66 g de dióxido de carbono y 21,6 g de agua.

A) Calcula el número de átomos-gramo de cada uno de los elementos que lo forman.

B) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto, si la masa molecular es 100 ?.

C) Considerando que dicha fórmula molecular corresponde a un ácido monocarboxílico alifático.

C1) Escribir las fórmulas estructurales y nombrar todos los isómeros posibles.

C2) ¿Cuáles de dichos isómeros presentan isomería geométrica?. Escribe los isómeros cis-trans.

D) De todos los isómeros sólo uno de ellos presenta actividad óptica.

D1) Indica cuál es y señala el carbono asimétrico.

D2) ¿Qué hibridación presenta cada átomo de carbono?

D3) Indica el número de enlaces p y el número de electrones de valencia no enlazantes.

D4) ¿Qué hidrógeno presenta características ácidas?. Escribe la reacción del compuesto con hidróxido de sodio.

A) Calcular la cantidad de sustancia de cada uno de los elementos que lo forman.

$$CO_2\ ;\ \frac{(66\ g)}{(44\ g \cdot mol^{-1})} = 1,5\ mol \rightarrow 1,5\ mol\ de\ C \rightarrow 18,01\ g$$

$$H_2O\ ;\ \frac{(21,6\ g)}{(18\ g \cdot mol^{-1})} = 1,2\ mol \rightarrow 2,4\ mol\ de\ H \rightarrow 2,4\ g$$

$$(30\ g\ muestra) - (18,01\ g\ de\ C) - (2,4\ g\ de\ H) = 9,59\ g\ de\ O$$

B) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto, si su masa molecular es 100 ?

$$C\ ;\ \frac{(1,5\ mol)}{(0,6\ mol)} = 2,5 \rightarrow C_{2,5}H_4O_1 \rightarrow C_5H_8O_2$$

$$H\ ;\ \frac{(2,4\ mol)}{(0,6\ mol)} = 2 \qquad M = 12 \cdot 5 + 8 \cdot 1 + 16 \cdot 2 =$$

$$O\ ;\ \frac{(0,6\ mol)}{(0,6\ mol)} = 1 \qquad M = 100\ g \cdot mol^{-1}$$

C) Considerando que dicha fórmula molecular corresponde a un ácido monocarboxílico alifático.

C1) Escribir las fórmulas estructurales y nombrar todos los isómeros posibles.

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - COOH$ → ac. 4 –pent *en*oico

$CH_3 - CH = CH - CH_2 - COOH$ → ac. 3 –pent *en*oico

$CH_3 - CH_2 - CH = CH - COOH$ → ac. 2 –pent *en*oico

$CH_3 - C(CH_3) = CH - COOH$ → ac. 3 –metil –2 –but *en*oico

$CH_2 = C(CH_3) - CH_2 - COOH$ → ac. 3 –metil –3 –but *en*oico

$CH_3 - CH = C(CH_3) - COOH$ → ac. 2 –metil –2 –but *en*oico

$CH_2 = CH - CH(CH_3) - COOH$ → ac. 2 –metil –3 –but *en*oico

C2) ¿Cuáles de dichos isómeros presentan isomería geométrica?.

Escribe los isómeros cis-trans.

	cis	trans
ac. 3 -pent enoico →	$CH_3(H)C=C(H)CH_2-COOH$	$H(CH_3)C=C(H)CH_2-COOH$
ac. 2 -pent enoico →	$CH_3-CH_2(H)C=C(H)COOH$	$H(CH_3-CH_2)C=C(H)COOH$
ac. 2 -metil -2 -but enoico →	$CH_3(H)C=C(CH_3)COOH$	$H(CH_3)C=C(CH_3)COOH$

D) De todos los isómeros sólo uno de ellos presenta actividad óptica.

D1) Indica cuál es y señala el carbono asimétrico.

ac. 2 – metil – 3 – but enoico

$$CH_2=CH-\overset{*}{C}H(CH_3)-COOH$$

D2) ¿Qué hibridación presenta cada átomo de carbono?.

$$\overset{sp^2}{CH_2}=\overset{sp^2}{CH}-\overset{sp^3}{\overset{*}{C}H}(\overset{sp^3}{CH_3})-\overset{sp^2}{COOH}$$

D3) Indica el número de enlaces π y el número de electrones de valencia no enlazantes.

número de enlaces π:

1 enlace π ; C =C

1 enlace π ; C =O

número de electrones de valencia no enlazantes:

4 e no enlazantes en C $= \ddot{O}:$

4 e no enlazantes en $- \ddot{O} -$ H

total : 8 e de valencia .

D4) ¿Qué hidrógeno presenta características ácidas?.

el H del grupo carbonilo

Reacción del compuesto con hidróxido de sodio.

$$CH_2=CH-CH(CH_3)-COOH + NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2=CH-CH(CH_3)-COONa + H_2O$$

Conteste en el mismo papel de examen, rodeando con un círculo la **única** respuesta correcta para cada pregunta. En caso de corrección (cambio de respuesta), tache la que no desee señalar y rodee con un círculo la respuesta correcta.

1.- Se pesa un recipiente cerrado que contiene CCl_4 en estado gaseoso, a una determinada presión y temperatura. Este recipiente se vacía y se llena después con O_2 (g) a la misma presión y temperatura. Señale la proposición correcta:
a) El peso del vapor de CCl_4 es igual al peso de O_2.
b) El número de moléculas de CCl_4 es 2,5 veces mayor que el número de moléculas de O_2.
c) El número total de átomos en el recipiente cuando contiene CCl_4 es igual al número total de átomos cuando contiene O_2.
d) El número total de átomos en el recipiente cuando contiene CCl_4 es 2,5 veces mayor que cuando contiene O_2.
e) El número de moléculas de CCl_4 y de O_2 es diferente.

2.- ¿Cuál de las siguientes cantidades de oxígeno contiene mayor número de moléculas?
a) 2,5 moles.
b) 78,4 L en condiciones normales.
c) 96 g.
d) 1,0 x 10^{24} moléculas.
e) 10 L medidos a 2 atm de presión y 100 ºC de temperatura. (R = 0,082 atm L $K^{-1}mol^{-1}$)

3.- En 60 g de calcio hay el mismo número de átomos que en:
a) 0,75 moles de helio.
b) 32 g de azufre.
c) 1,5 moles de dióxido de carbono.
d) 0,5 moles de dióxido de carbono.
e) 55 g de sodio.

Masas atómicas:
He = 4, S = 32, C =12
O= 16, Ca = 40, Na = 23

4.- Volúmenes iguales (a la misma presión y temperatura) de tres gases A, B y C difunden separadamente a través de un finísimo tubo de vidrio. La masa molecular de cada uno de ellos es: A = 30, B = 15; C = 67. De aquí se deduce que:
a) El gas C es el que invierte menos tiempo en difundirse.
b) El gas B es el de menor densidad.
c) El tiempo invertido por el gas A es el doble del invertido por el gas B.
d) Las moléculas del gas C tienen una energía cinética media mayor que las moléculas del gas B.
e) El gas A es el de mayor densidad.

5.- Un recipiente cerrado contiene dos moles de N_2 a la temperatura de 30 ºC y presión de 5 atm. Se quiere elevar la presión a 11 atm para lo cual se inyecta una cierta cantidad de oxígeno que será igual a:
a) 1,6 moles.
b) 2,4 moles.
c) No se tienen suficientes datos para calcularlo.
d) 6,4 moles.
e) 4,0 moles.

6.- Para la especie iónica O^-, se puede afirmar que:
a) Su número atómico es el mismo que el del elemento situado a continuación en el mismo período de la tabla periódica.
b) Su configuración electrónica será igual a la del elemento que le sigue en el mismo período.
c) Tiene dos electrones desapareados.
d) Su número másico es el mismo que el del elemento que le sigue en el mismo período.
e) No tiene propiedades paramagnéticas.

7.- Señale la proposición correcta:
a) Los potenciales de ionización sucesivos de un átomo son cada vez menores.
b) Un átomo que en su estado fundamental, el valor máximo del número cuántico es n = 3, no puede tener más de 18 electrones.
c) En un átomo hidrogenoide (un sólo electrón), la energía del electrón en el orbital con n = 2, l = 0 es menor que la energía en el orbital con n = 2 y l = 1.
d) El primer potencial de ionización de un átomo con n electrones es siempre menor que el de un átomo con (n + 1) electrones.
e) Para un átomo hidrogenoide, la energía del electrón en un orbital con n = 1 y l = 0, es la mínima que puede tener.

8.- La configuración electrónica del Li en el estado fundamental es $1s^2\ 2s^1$ y por tanto:
a) El Li es un elemento del grupo IIb.
b) El átomo de Li tiene propiedades magnéticas.
c) La energía del electrón 2s en el Li viene dada por la fórmula de Bohr con n = 2.
d) La energía del orbital 2s en el Li y en el H es la misma.
e) Esta configuración podría ser $1s^2 2p^1$ ya que los orbitales 2s y 2p son degenerados.

9.- Un elemento con configuración electrónica externa ns^2.
a) No puede conducir bien la corriente eléctrica puesto que no tiene electrones desapareados.
b) Puede conducir la corriente eléctrica porque la banda ns^2 solapa con bandas superiores.
c) Si no solapa con bandas superiores, su conductividad eléctrica disminuye con la te mperatura.
d) Conducirá bien el calor pero no la electricidad.
e) Es un halógeno y por tanto no es un buen conductor.

10.- De las reacciones químicas que se formulan a continuación, indique la correcta:
a) $CuO + HNO_3(dil.) \Leftrightarrow Cu(OH)_2 + ½\ H_2O + NO_2$
b) $CuO + 3HNO_3(dil.) \Leftrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O + Cu$
c) $CuO + 2HNO_3(dil.) \Leftrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$
d) $CuO + HNO_3(dil.) \Leftrightarrow CuNO_3 + ½\ H_2$
e) $CuO + HNO_3(dil.) \Leftrightarrow CuNO_3 + O_2$

11.- Puede clasificarse como reacción redox:
a) $HBr + H_2SO_4 \Leftrightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O$
b) $Na_2S + H_2SO_4 \Leftrightarrow Na_2SO_4 + SH_2$
c) $CaO(exceso) + H_2SO_4 \Leftrightarrow CaSO_4 + Ca(OH)_2$
d) $CaO + CO_2 \Leftrightarrow CaCO_3$
e) $H_2S + CuCl_2 \Leftrightarrow CuS + 2HCl$

12.- ¿Cuál es el pH de una disolución de NH_4Br 0,3 M? $K_b(NH_3) = 1,7 \times 10^{-5}$
a) 5,29
b) 8,71
c) 4,88
d) 9,74
e) 9,11

13.- ¿Cuál de las siguientes sales forma una disolución básica cuando se disuelve en agua?
a) NH_4NO_2 Ka (HNO_2) = 4,6 x 10^{-4}
b) NH_4CON Ka (HCNO) = 1,2 x 10^{-4}
c) NH_4ClO Ka (HClO) = 3,7 x 10^{-8}
d) NH_4F Ka(HF) = 7,2 x 10^{-4}
e) NH_4Cl K_b (NH_3) = 7,2 x 10^{-4}

14.- ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas forma una disolución reguladora cuando se mezclan los dos reactivos en cantidades apropiadas?
a) HCl + NaCl
b) NaCN + NaCl
c) HCN + NaCl
d) NaCN + HCN
e) HNO_3 + HCl

15 - Para el ión $H_2PO_4^-$ el pKa es 7,21. Calcule el pH de 1L de una disolución reguladora que contiene 0,50 mol de NaH_2PO_4 y 0,50 mol de Na_2HPO_4, después de la adición de 0,05 mol de KOH.
a) 7,12
b) 7,26
c) 7,75
d) 7,16
e) 7,21

16 - Señale la proposición correcta:
a) El producto de solubilidad del $FeCO_3$ disminuye si se añade Na_2CO_3 a una disolución acuosa de la sal.
b) La solubilidad del $FeCO_3$ en agua pura (Ks = 2,11 x 10^{-11}) es aproximadamente la misma que la del CaF_2 en agua pura (Ks = 2,7 x 10^{-11}), puesto que sus productos de solubilidad son casi iguales.
c) La solubilidad del CaF_2 es mayor que la del $FeCO_3$.
d) La solubilidad del $FeCO_3$ es mayor que la del CaF_2.
e) La solubilidad del $FeCO_3$ aumenta si se añade Na_2CO_3 a una disolución acuosa de la sal.

17 - Calcule la solubilidad del iodato de plomo(II) en agua. Ks ($Pb(IO_3)_2$(s) = 2,6 x 10^{-13}
a) 6,5 x 10^{-14}
b) 5,1 x 10^{-7}
c) 4,0 x 10^{-5}
d) 5,1 x 10^{-6}
e) 6,0 x 10^{-7}

18 - En una disolución acuosa saturada de $CaCO_3$, la solubilidad aumenta al añadir:
a) HCl
b) NaOH
c) Na_2CO_3
d) $CaCl_2$
e) H_2O

19 - Para tres disoluciones 0,1 molal de ácido acético ($C_2O_2H_4$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), y glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en agua, señale la proposición correcta:
a) La disolución de ácido sulfúrico es la que tiene comportamiento más ideal.
b) La disolución de glucosa es la que tiene la temperatura de ebullición más alta.
c) La disolución de sulfúrico es la que tiene mayor temperatura de ebullición.
d) Las tres disoluciones tienen la misma temperatura de ebullición.
e) La disolución de glucosa es la que tiene mayor presión osmótica.

20 - La presión de vapor de un líquido en equilibrio con su vapor:

a) Aumenta con la temperatura.
b) Depende de los volúmenes relativos de líquido y vapor en equilibrio.
c) Depende del área de la superficie del líquido.
d) Depende de la cantidad de líquido presente.
e) No depende de la temperatura.

21 - La disolución acuosa con menor punto de fusión es:
a) $MgSO_4$ 0.01 m
b) NaCl 0,01m
c) Etanol (CH_3CH_2OH) 0,01 m
d) Ácido acético (CH_3COOH) 0,01 m
e) MgI_2 0.01 m

22 - Se hace pasar durante 20 minutos una corriente continua de 15 A de intensidad por tres cubas electrolíticas que contienen cada una , una disolución acuosa de HCl, H_2SO_4 y H_3PO_4, respectivamente.
a) Se obtendrá mayor volumen de hidrógeno en la pila que contiene H_3PO_4.
b) Se obtendrá mayor volumen de hidrógeno en la pila que contiene HCl.
c) Se obtendrá el mismo volumen de hidrógeno en las tres cubas.
d) En una de las cubas se desprenderá cloro en el cátodo.
e) En una de las cubas se obtiene SO_2 en el cátodo.

23 - Durante la electrolisis de una disolución acuosa de $CuCl_2$ con electrodos de cobre:
a) Se obtiene cobre metálico en el ánodo.
b) Al circular durante 96489 s una corriente de un amperio, se deposita 1 mol de Cu.
c) Se oxidan las impurezas de metales más nobles que el cobre que acompañan al ánodo.
d) Se deposita cobre metálico en el cátodo.
e) Los metales activos se depositan en el ánodo.

24 - Señale la proposición correcta:
a) El I_2 es soluble en cloroformo (Cl_3CH) puesto que ambas moléculas son apolares.
b) El agua disuelve a los compuestos iónicos por lo que esta sustancia es un compuesto iónico.
c) El metano tiene un punto de fusión elevado ya que se forman enlaces de hidrógeno entre sus moléculas.
d) El agua y el mercurio son los únicos elementos químicos que existen en estado líquido en la corteza terrestre.
e) El potasio metálico es un reductor fuerte.

25 - Para la reacción: $MnO_4^- + H^+ + Cl^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + Cl_2$. Si en la reacción ajustada, el coeficiente estequiométrico del ión MnO_4^- es 2, los coeficientes de H^+, Cl^- y Cl_2, respectivamente son
a) 8, 10, 5
b) 16, 10, 5
c) 10, 10, 5
d) 4, 8, 4
e) 8, 5, 5

26 - ¿Cuál de las siguientes semirreacciones puede tener lugar en el ánodo de una pila o célula electroquímica?
a) $Cu^{2+} \rightarrow Cu$
b) $F_2 \rightarrow F^-$
c) $O_2 \rightarrow H_2O$
d) $HAsO_2 \rightarrow As$
e) $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$

27 - Para la reacción: $2CuBr_2(s) \rightarrow 2CuBr(s) + Br_2(g)$, la presión del $Br_2(g)$ en el equilibrio es $1{,}90 \times 10^{-6}$ kPa a 298 K. Calcule ΔGr a 298 K cuando la presión del $Br_2(g)$ producido en la reacción es $1{,}00 \times 10^{-7}$ kPa. ($R = 8{,}314\ J\ K^{-1}mol^{-1}$).
a)39,9 kJ mol^{-1}
b) 0
c) 44,1 kJ mol^{-1}
d) -3,2 kJ mol^{-1}
e) -7,3 kJ mol^{-1}

28 - Los potenciales estándar de reducción para los siguientes pares redox son:
$Cu^{+} + e^{-} \rightarrow Cu$ Eº = 0,522 V; Fe^{3+} $e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ Eº = 0,770 V
$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$ Eº = 0,80 V
$Cu^{2+} + \rightarrow Cu$ Eº = o,34 V
¿Cuál de las siguientes especies será reducida por Fe^{2+}(ac) en condiciones estándar?
a) H^{+}(ac)
b) Cu^{+}(ac)
c) Ag^{+}(ac)
d) Cu^{2+}(ac)
e) AgCl(s)

29 - Los números atómicos del Cr y Co son 24 y 27, respectivamente. Los iones Cr(III) y Co(III) son respectivamente:
a) d^5 los dos iones.
b) d^4 y d^6
c) d^6 los dos iones
d) d^3 y d^6
e) d^3 y d^7

30 - Para la reacción: $Cl_2(g) + 2NaOH(ac) \rightarrow NaCl(ac) + NaOCl(ac) + H_2O(l)$. ¿Cuántos gramos de hipoclorito se producen cuando reaccionan 50,0 g de $Cl_2(g)$ con 500,0 mL de NaOH 2,00 M?
a) 37,2
b) 52,5
c) 74,5
d) 26,3
e) 149

Masas atómicas:
Cl = 35,5; Na = 23; O = 16

31 - ¿Cuál de los siguientes elementos tiene el segundo potencial de ionización más bajo?
a) Na
b) O
c) Ca
d) K
e) Ne

32 - La forma geométrica de la molécula PCl_3 es:
a) Plana triangular.
b) Bipirámide triangular.
c) Pirámide cuadrada.
d) Pirámide triangular.
e) Plana cuadrada.

33 - Calcule la humedad relativa si la presión parcial del vapor de agua en el aire es 28,0 Torr a 303 K. La presión de vapor el agua a 30 ºC es 31,6 Torr.
a) 88,6%
b) 11,4%
c) 47,0%
d)12,9%
e) 53,0%

34 - La temperatura de ebullición normal del disulfuro de carbono es 319 K. Sabiendo que el calor de vaporización de este compuesto es 26,8 $kJmol^{-1}$, calcule la presión de vapor a 298 K.
a) 0,270 kPa R = 8,314 J $K^{-1}mol^{-1}$; 1 atm = 1,01325 x 10^5Pa
b) 49,7 kPa
c) 372 kPa
d) 19,7 kPa
e) 101 kPa

35 - La pendiente de una representación de ln(presión de vapor) frente a T^{-1} para dióxido de carbono líquido es -0,77 x 10^3K. El calor de vaporización es
a) 14,7 kJ mol^{-1} R = 8,314 J $K^{-1}mol^{-1}$
b) 1,8 kJ mol^{-1}
c) 30 kJ mol^{-1}
d) 6,4 kJ mol^{-1}
e) 10 kJ mol^{-1}

36 - Para la reacción: $4NH_3(g) + 7O_2(g) \Leftrightarrow 2N_2O_4(g) + 6H_2O(g)$, si inicialmente $[N_2O_4] = [H_2O] = 3{,}60$ mol L^{-1} y en el equilibrio $[H_2O]$ = 0,60 mol L^{-1}, calcule la concentración de equilibrio del $O_2(g)$ en mol L^{-1}.
a) 2,40
b) Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.
c) 3,50
d) 3,00
e) 0,70

37 - Para la reacción química: $3Fe(s) + 4H_2O(g) \Leftrightarrow Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$, la relación entre las constantes de equilibrio Kc y Kp es:
a) Kp =Kc^{-2}
b) Kp = Kc/RT
c) Kp = $Kc/(RT)^2$
d) Kp = Kc
e) Kp = $Kc(RT)^2$

38 - Sabiendo que las energías medias de los enlaces C-H; C-C; y H-H, son 99; 83; y 104 kcal mol^{-1}, el valor de ΔHº de la reacción. $3CH_4 \rightarrow C_3H_8 + 2H_2$, será igual a:
a) 22 kcal
b) -22 kcal
c) 77 kcal
d) -77 kcal
e) 44 kcal

39 - Para las siguientes moléculas: SiH_4, PH_3, SH_2:
a) En las tres moléculas, el átomo central tiene cuatro pares de electrones en orbitales enlazantes.
b) El ángulo H-Si-H es menor que el ángulo H-P-H.
c) En los tres casos el átomo central presenta hibridación sp^3.
d) La única molécula no polar es PH_3.
e) La única lineal es SH_2.

40 - El equilibrio $N_2(g) \Leftrightarrow 2N(g)$, a temperatura constante
a) No varía si se añade Ar a presión constante.
b) No varía si se introduce Ar a volumen constante.
c) No varía si se reduce el volumen del recipiente.
d) Sólo cambia si se modifica la presión.
e) Al aumentar el volumen del recipiente al doble, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

41 - Señale la proposición correcta:
a) La molécula de agua es lineal.
b) El volumen molar del hielo es menor que el del agua líquida.
c) En agua sólo se disuelven compuestos iónicos.
d) La molécula de agua puede actuar como ácido y como base de Brönsted-Lowry.
e) En la molécula de agua, el oxígeno presenta hibridación sp^2.

42 - ¿Cuál de las siguientes ondas electromagnéticas tienen longitud de onda más larga?
a) Rayos cósmicos.
b) Microondas.
c) Rayos X.
d) Rayos γ.
e) Luz visible.

43 - Calcule la frecuencia de la radiación de microondas con una longitud de onda de 0,10 cm. La velocidad de la luz es $3,00 \times 10^8 m\ s^{-1}$.
a) $3,3 \times 10^{-12}$ Hz.
b) $3,3 \times 10^8$ Hz
c) $3,0 \times 10^9$ Hz.
d) $3,0 \times 10^{11}$ Hz.
e) $3,0 \times 10^{10}$ Hz.

44 - ¿Cuál de los siguientes compuestos tiene mayor carácter iónico?
a) Na_2SO_4
b) N_2O
c) CO_2
d) SO_3
e) Cl_2O

45 - ¿En cuál de los siguientes pares hay un cambio en la tendencia periódica del potencial de ionización?
a) O-F
b) F-Ne
c) Be-B
d) Cl-Ar
e) C-N

XI OLIMPIADA NACIONAL DE Q UIMICA

Burgos, 25-27 abril 1998

Problema 1

La obtención de carbonato sódico (Na_2C0_3) mediante el método Solvay utiliza sal de roca (NaCI) y caliza ($CaCO_3$) como materias primas, sin embargo el proceso de síntesis se realiza en varias etapas y no por reacción directa de cloruro sódico y carbonato de calcio. Estas etapas pueden quedar esquematizadas con los comentarios que a continuación se detallan:

Primera etapa: Descomposición térmica del carbonato de calcio a unos 1000 °C generando dióxido de carbono.

Segunda etapa: Paso de una corriente de $C0_2$(g) a través de una disolución de NH_3(g) en agua, obteniendo así un carbonato ácido.

Tercera etapa: Reacción del carbonato ácido, obtenido en la etapa anterior, con NaCI(aq) que permite obtener $NaHC0_3$.

Cuarta etapa: La descomposición térmica del carbonato ácido de sodio conduce a la formación del producto deseado, así corno a un gas que se utiliza en una de las etapas ya comentadas del proceso.

Además, mediante una quinta etapa. el método Solvay permite que en el proceso global sólo quede como
producto residual $CaCl_2$(s), haciendo reaccionar los productos residuales de las etapas anteriores.
Contestar las siguientes preguntas:

a) Si se desea obtener 3 Tm/día de carbonato sódico ¿qué cantidades de caliza y sal de roca serán necesarias diariamente si su contenido en $CaC0_3$ y NaCl es el 85% y 95% respectivamente?.

b) La disolución acuosa de cloruro sódico que se utiliza es saturada y se denomina salmuera. Sabiendo que la solubilidad en agua de NaCI a 100°C es de 39,12 g por cada 100 cm^3, calcule la cantidad de agua/día a esa temperatura que sería necesaria para preparar la cantidad de salmuera requerida en el proceso.

c) El NH_3(g) utilizado puede ser sintetizado mediante el proceso Haber, por reacción directa entre hidrógeno y nitrógeno en fase gaseosa a 450°C y presión elevada. Sabiendo que se trata de un equilibrio que puede ser modificado utilizando diferentes condiciones de reacción, justifíquese la presión utilizada.

d) En el método Solvay descrito anteriormente se producen, en diferentes etapas, dos compuestos químicos, que por reacción directa nos permiten generar NH_3(g) de forma diferente al proceso Haber. Indique el proceso químico que origina el NH_3(g) en el método Solvay.

Pesos atómicos :	Na	Cl	Ca	C	O	H	N
	22,99	35,45	40,08	12,01	15,99	1,008	14,01

Problema 2

Se analizó una aleación de plomo y plata disolviendo una muestra de 0,5000 g en 50 mL de ácido nítrico de concentración 5 M. La disolución resultante se dividió en dos porciones alícuotas de igual volumen. La primera de ellas se trató con yodato potásico en exceso y el precipitado obtenido alcanzó un peso constante de 0,6607 g.
a) Determinar el porcentaje de cada metal en la aleación.
b) ¿Cuál es la concentración de cada catión en la disolución de partida?

En la otra porción alícuota se pretendió separar ambos metales precipitando la mayor cantidad posible de uno de ellos mientras el otro permanece en disolución en su totalidad. Para ello se dispone de los siguientes reactivos precipitantes: yoduro, tiocianato y bromuro.
c) **¿cuál de los dos metales quedará en el precipitado y cuál en el filtrado?** Razonarla respuesta.

d) ¿Qué porcentaje de metal precipitado sería imposible separar utilizando como reactivo el yoduro, que es el menos apropiado?

DATOS. Pesos atómicos g/mol:

Ag	Pb	1	O	Br	S	C	N
107,9	207,2	126,9	16,0	79,9	32,1	12,0	14,0

Constantes de solubilidad de los yoduros, tiocianatos y bromuros de plata y de plomo.

K_s	Plata	Plomo
Yoduro	$3,20\cdot10^{-10}$	$8,49\cdot10^{-9}$
Tiocianato (sulfocianuro)	$2,50\cdot10^{-12}$	$2,11\cdot10^{-5}$
Bromuro	$5,35\cdot10^{-13}$	$6,60\cdot10^{-6}$
Yodato	$3,16\cdot10^{-8}$	$3,16\cdot10^{-13}$

Problema 3.

Las reacciones de combustión son aquellas en las que se produce la oxidación de una sustancia, por reacción de esta con oxígeno molecular acompañada de gran desprendimiento de calor y a veces de llama, lo que justifica su nombre.
Para medir los calores de combustión se emplea la bomba calorimétrica que es un recipiente de paredes metálicas resistentes, que se puede cerrar hermeticamente, y donde se introduce una muestra de masa conocida de la sustancia, mezclada con oxígeno a una presión de varias atmósferas, después de eliminar el aire, para garantizar la total combustión de la muestra. La bomba va instalada en un calorímetro de agua, perfectamente termostatado, y la combustión se inicia mediante ignición con un conductor eléctrico en cortocircuito. El calor desprendido se mide por la elevación de la temperatura del agua del calorímetro, tras realizar los ajustes necesarios para relacionar esta variación de temperatura con el calor desprendido en el proceso.

Se queman en una bomba calorimétrica 0,2840 g de acetona líquida. La capacidad calorífica total de la bomba es de 2.817 $J\cdot K^{-1}$. Durante el experimento se observa una elevación de la temperatura desde 18,57 a 20,26 °C. **1) Calcular el calor de combustión en la bomba calorimétrica expresado en $J\cdot g^{-1}$ de sustancia.**

Puesto que la bomba calorimétrica, dentro de la cual se produce la combustión, es un recipiente de paredes rígidas, **2) ¿qué propiedad termodinámica se mide directamente a partir del calor de combustión?**

3) Calcular la variación de energía interna por mol de acetona. (Justificar el signo, + ó -, que corresponde a esta variación).

4) Escribir la reacción que ocurre en el interior de la bomba calorimétrica, indicando el estado físico de reactivos y productos a 293,41 K.

5) ¿Hay variación de presión en el interior de la bomba calorimétrica? ¿Por qué?

La relación que existe entre los calores de reacción a volumen y a presión constantes se puede establecer si se parte de la propia definición de entalpía como función transformada de Legendre respecto a la energía interna, que una vez integrada entre los estados inicial y final de la reacción, resulta:

$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(PV)$. Despreciando el volumen ocupado por las sustancia líquidas presentes en el sistema y admitiendo comportamiento ideal para las gaseosas: **6) calcular la entalpía molar de la reacción *de* combustión, $D_c H$ para T = 293,41 K .**

La ecuación de Kirchhoff permite el cálculo de la entalpía de reacción a T_2 si se conoce a T_1 y se dispone de datos de la capacidad calorífica de reactivos y productos en función de la temperatura, que en este caso son de la forma $Cp^o = a + bT + cT^2$ $J\bullet K^{-1}\bullet mol^{-1}$ (ver tabla de datos).

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int \Delta_r C_p^0 dT \qquad donde \quad \Delta_r C_p^0 = \sum v_i C_{p,i}^0 (productos) - \sum v_i C_{p,i}^0 (reactivos)$$

siendo v_i los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos, respectivamente.

7) Calcular la expresión de $D_r C_p^o$, para esta reacción.

Datos: Constantes a, b, c de la función $C_p^o = a + bT + cT^{-2}$ $J\bullet K^{-1}\bullet mol^{-1}$

Sustancias	a	$10^{-3}\cdot b$	$10^{-5}\cdot c$
$O_2(g)$	29,96	4,18	-1,67
$CO_2(g)$	44,23	8,79	-8,62
$H_2O(l)$	74,48	-	-
$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3(l)$	99,32	-	-

R= 8,314 $J\bullet K^{-1}\bullet mol^{-1}$

Problema 4.

La reacción del alqueno terminal A (C_4H_8) con ácido bromhídrico concentrado conduce a la adición de HBr al doble enlace generando un compuesto **B**, que presenta un grupo terc-butilo en su estructura. La reacción de **B** con cianuro potásico en medio ácido diluido produce el nitrilo **C** (C_5H_9N), a partir del cual se puede obtener el ácido 2,2-dimetilpropanoico **D** ($C_5H_{10}O_2$) .

a) Escribir las fórmulas y dar el nombre sistemático de todos los posibles isómeros estructurales y geométricos de A .

b) Calcular la fórmula empírica de B sabiendo que contiene 35,04% de carbono, 6,57 % de hidrógeno y 58,39 % de bromo.

c) Dibujar las estructuras de A, B, C y D .

Un estudiante que llevó a cabo la anterior secuencia de reacciones comenzando con 5,6 litros de **A**, medidos en condiciones normales de presión y temperatura, obtuvo 8,5 gramos de **D.**
d) Calcular el rendimiento global del proceso.

Usando una serie similar de reacciones es posible obtener el ácido 2-metilbutanoico **E** ($C_5H_{10}O_2$) .
e) Dar la estructura de los hidrocarburos de partida que podrían ser utilizados para producir el ácido E .

Pesos atómicos: C=12,00; H=1,01; Br=79,90

Conteste en el mismo papel de examen, rodeando con un círculo la **única** respuesta correcta para cada pregunta. En caso de corrección (cambio de respuesta), tache la que no desee señalar y rodee con un círculo la respuesta correcta.
Después rellene la plantilla de respuestas.

1.- ¿Cuál de las siguientes cantidades de sustancias contiene mayor número de moléculas?
A. 5,0 g CO_2 Masas atómicas: H = 1; O = 16; C = 12; Cl = 35,5
B. 5,0 g CO
C. 5,0 g H_2O
D. 5,0 g O_3
E. 5,0 g Cl_2

2.- Un anillo de plata que pesa 7,275g se disuelve en ácido nítrico y se añade un exceso de cloruro de sodio para precipitar toda la plata como AgCl. Si el peso de AgCl(s) es 9,000g, ¿cuál es el porcentaje de plata en el anillo?
A. 6,28% Masa atómica: Ag = 107,9
B. 75,26%
C. 93,08%
D. 67,74%
E. 80,83%

3.- El análisis químico elemental de la nicotina da la siguiente composición: 74,04% C; 8,70% H; 17,24% N. Si la masa molecular de la nicotina es 162,2, la fórmula molecular es
A. CH_2N Masa atómica: N = 14
B. $C_{20}H_{28}N_4$
C. C_2H_5N
D. C_5H_7N
E. $C_{10}H_{14}N_2$

4.- ¿Cuántos iones se encuentran presentes en 2,0 L de una disolución de sulfato potásico, K_2SO_4 que tiene una concentración de 0,855 mol L^{-1} ?
A. $1,03 \times 10^{22}$
B. $3,09 \times 10^{22}$
C. $1,81 \times 10^{22}$
D. $3,09 \times 10^{24}$
E. $1,03 \times 10^{24}$

5.- Si se comparan 1 mol de Cl_2 y 2 moles de neón, en condiciones normales, se puede afirmar que
A. Contienen el mismo número de moléculas.
B. Tienen la misma energía cinética media.
C. Ocupan el mismo volumen .
D. Tienen la misma velocidad cuadrática media.
E. Tienen la misma velocidad de efusión.

6.- La hipótesis de Avogadro:
A. Permite distinguir entre gases ideales y gases reales.
B. Explica la ley de los volúmenes de Gay-Lussac suponiendo que las moléculas de los elementos gaseosos comunes son diatómicas.
C. Establece que el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles.
D. Permite demostrar la ley de las proporciones múltiples.

7.- Dadas las siguientes configuraciones de átomos neutros:
X : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$; Y : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^1$
A. La energía para arrancar un electrón es igual en X que en Y.
B. Las configuraciones de X e Y corresponden a diferentes elementos.
C. La configuración de Y representa a un metal de transición..
D. Para pasar de X a Y se consume energía.
E. La configuración de Y corresponde a un átomo de aluminio.

8.- El espectro de emisión del hidrógeno atómico se puede describir como
A. Un espectro continuo.
B. Series de líneas igualmente espaciadas respecto a la longitud de onda.
C. Un conjunto de series de cuatro líneas.
D. Series de líneas cuyo espaciado disminuye al aumentar el número de ondas.
E. Series de líneas cuyo espaciado disminuye al aumentar la longitud de onda.

9.- El conjunto de números cuánticos que caracteriza al electrón externo del átomo de cesio en su estado fundamental es
A. 6, 1, 1, 1/2
B. 6, 0, 1, 1/2
C. 6, 0, 0, −1/2
D. 6, 1, 0, 1/2
E. 6, 2, 1, −1/2

10.- Si la primera energía de ionización del helio es 2,37 MJ mol^{-1}, la primera energía de ionización del neón en MJ mol^{-1} es
A. 2,68
B. 0,11
C. −2,68
D. 2,37
E. 2,08

11.- ¿Cuál de los siguientes átomos tiene la primera energía de ionización más baja?
A. B
B. N
C. O
D. Ne
E. Be

12.- Los sucesivos potenciales de ionización de un elemento (en eV), son: 8,3; 25,1; 37,9; 259,3......Señale la proposición correcta
A. La configuración electrónica externa del elemento es ns^1
B. La configuración electrónica externa del elemento es ns^2p^1
C. El elemento pertenece al grupo 4A del sistema periódico.
D. El elemento pertenece al grupo de los alcalinotérreos.
E. No pertenece a ninguno de los grupos anteriores.

13.- ¿Qué geometrías son posibles para las moléculas o iones cuyos enlaces se pueden describir mediante orbitales híbridos sp^2 ?
A. Tetraédrica y angular
B. Piramidal trigonal y angular
C. Trigonal plana y angular
D. Trigonal plana y octaédrica
E. Trigonal plana y piramidal trigonal

13.- Para las siguientes moléculas: NH_3, SH_2, CH_4
A. La única lineal es SH_2.
B. La única molécula no polar es NH_3.
C. En los tres casos el átomo central presenta hibridación sp^3.
D. El ángulo H-C-H es menor que el ángulo H-N-H.
E. Las tres moléculas tienen momento dipolar.

14.- ¿Cuántos enlaces σ y π, respectivamente, hay en la molécula SCl_2?
A. 2 y 2
B. 2 y 0
C. 2 y 1
D. 3 y 0
E. 3 y 1

15.- Utilice la teoría de orbitales moleculares para predecir cuál de las siguientes especies tiene la mayor energía de enlace.
A. OF^+
B. NO^-
C. CF^+
D. NF
E. O_2

16.- Una sustancia desconocida tiene un punto de fusión bajo, es soluble en CCl_4, ligeramente soluble en agua, y no conduce la electricidad. Esta sustancia probablemente es
A. Un sólido covalente o atómico.
B. Un metal.
C. SiO_2
D. Un sólido iónico.
E. Un sólido molecular.

17.- Señale la proposición correcta:
A.El agua pura hierve a menor temperatura en Madrid que en Almería.
B. Un sólido sublima cuando la presión del punto triple es inferior a 1 atm.
C. La presión de vapor de un líquido depende de la cantidad de líquido.
D. Cualquier gas puede licuarse a temperatura ambiente si se aumenta suficientemente la presión.
E. La temperatura de fusión de un sólido varía mucho con la presión.

18.- El aumento progresivo de los puntos de fusión del cloro, bromo y iodo (−103 ºC, −7 ºC y 114 ºC, respectivamente), puede explicarse porque:
A. Las fuerzas de Van der Waals se hacen más fuertes a medida que aumenta la masa molecular.
B. El cloro y bromo forman sólidos moleculares, mientras que el iodo da origen a un sólido atómico.
C. El cloro forma un sólido molecular, el bromo un sólido atómico y el iodo un sólido metálico.
D. Los tres sólidos son moleculares, pero, a diferencia de los otros, en el iodo actúan fuerzas de tipo dipolo-dipolo.
E. La electronegatividad disminuye del cloro al iodo.

19.- ¿Cuál de los siguientes procesos no conduce a un aumento en la entropía?
A. La fusión de hielo a 298 K
B. La disolución de NaCl(s) en agua.
C. El movimiento de los electrones en sus orbitales alrededor del núcleo.
D. La evaporación del agua.
E. La combustión de gasolina.

20.- Si un proceso es a la vez exotérmico y espontáneo a cualquier temperatura, se puede afirmar que

A. $\Delta U = 0$
B. $\Delta G > 0$
C. $\Delta H < 0$
D. $\Delta S > 0$
E. $\Delta S < 0$

21.- Para la siguiente reacción: $HCOOH(l) \Leftrightarrow HCOOH(g)$
Si las variaciones de entalpía, entropía y energía libre estándar a 298 K son 46,60 $kJ.mol^{-1}$, 122 $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ y 10,3 $kJ\ mol^{-1}$, respectivamente, calcule el punto de ebullición normal del HCOOH(l).
A. 84,4 K
B. 84,4 ºC
C. 262 ºC
D. 109 ºC
E. 382 ºC

22.- Para la reacción: $2CuBr_2(s) \Leftrightarrow 2CuBr(s) + Br_2(g)$
Si la presión de vapor de equilibrio del $Br_2(g)$ es 1,90 x 10^{-6} kPa a 298 K, calcule ΔG a 298 K cuando se produce Br_2 (g) a una presión de 1,90 x 10^{-6} kPa.
A. 19,2 $kJ\ mol^{-1}$
B. 32,6 $kJ\ mol^{-1}$
C. 44,1 $kJ\ mol^{-1}$
D. 0
E. 75,1 $kJ\ mol^{-1}$

23.- La presión de vapor del refrigerante freón-12, CCl_2F_2, es 3,27 atm a 298 K. Si la presión de vapor es 0,526 atm a 229 K, el calor de vaporización del freón-12 es
A. 13,7 $kJ\ mol^{-1}$ $R = 8{,}314\ JK^{-1}mol^{-1}$
B. 9,0 $kJ\ mol^{-1}$
C. 15,0 $kJ\ mol^{-1}$
D. –15,0 $kJ\ mol^{-1}$
E. 0,274 $kJ\ mol^{-1}$

24.- El punto de ebullición normal del disulfuro de carbono es 319 K. Si el calor de vaporización del disulfuro de carbono es 26,8 $kJ\ mol^{-1}$, calcule la presión de vapor a 298 K.
A. 0,270 kPa 1 atm = 101,325 kPa
B. 49,7 kPa
C. 372 kPa
D. 19,7 kPa
E. 101 kPa

25.- La entalpía de sublimación del iodo a 25 ºC y 101,3 kPa es igual a
A. La entalpía de vaporización menos la entalpía de fusión del iodo.
B. La entalpía de vaporización del iodo.
C. La entalpía de formación del $I_2(g)$.
D. La energía de enlace I-I
E. La entalpía de atomización del iodo.

26.- Para la siguiente reacción: $4NH_3(g) + 7O_2(g) \Leftrightarrow 2N_2O_4(g) + 6H_2O(g)$

Si inicialmente $[N_2O_4] = [H_2O] = 3{,}60$ mol L^{-1}, en el equilibrio $[H_2O] = 0{,}60$ mol L^{-1}. Calcule la concentración de equilibrio de $O_2(g)$ en mol L^{-1}

A. 2,40

B. Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.

C. 3,50

D. 3,00

E. 0,70

27.- Para la reacción: $MgCl_2(s) + 1/2O_2(g) \Leftrightarrow MgO(s) + Cl_2(g)$, Kp = 2,98. Calcule la constante de equilibrio para la reacción: $2Cl_2(g) + 2MgO(s) \Leftrightarrow 2MgCl_2(s) + O_2(g)$

A. 0,113

B. -8,88

C. 0,336

D. 1,73

E. 5,99

28.- ¿Cuál es el pH de una disolución etiquetada como NaF 0,136 mol L^{-1} ? Ka para el ácido HF es 6,8 x 10^{-4}

A. 2,02

B. 8,15

C. 3,17

D. 11,98

E. 5,85

29.- El indicador rojo de metilo (cambio de color a pH 5) es adecuado para la valoración

A. HCN + KOH

B. $HClO_4 + Ca(OH)_2$

C. HNO_3 + NaOH

D. HCl + $(CH_3)_3N$

E. HF + NaOH

30.- La constante de equilibrio para la reacción de un ácido débil (Ka) con NaOH es

A. 1/Ka

B. Ka

C. KaKw

D. Ka/Kw

E. Kw

31. Una disolución reguladora contiene concentraciones iguales de una base débil, B, y su ácido conjugado, BH^+. Si Kb para B es 1,0 x 10^{-9}, el pH de la disolución reguladora es

A. 7,0

B. 13,0

C. 9,0

D. 1,0

E. 5,0

32.- A 60 ºC el agua destilada tiene pH = 6,51 y por lo tanto:

A. La concentración de OH^- no es igual a la de H_3O^+

B. La reacción $H_2O \rightarrow OH^- + H_3O^+$ es exotérmica

C. El valor de Kw es $(10^{-6,51})^2$

D. Debe cumplirse la ecuación pH + pOH = 14

E. Es imposible. El agua neutra debe tener pH = 7

33.- La relación entre la solubilidad en agua, s, y Kps para el sólido iónico $Fe(OH)_2(s)$ es
A. s^3 = Kps
B. s = Kps
C. s^2 = Kps
D. $4s^3$ = Kps
E. $2s^2$ = Kps

34.- Para la siguiente reacción: $Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \Leftrightarrow Ag(NH)_2^+(aq)$, K = 1,6 x 10^7. Calcule la solubilidad molar del AgCl(s) en una disolución en la que la concentración de equilibrio de NH_3 es 2,0 M. Kps [AgCl(s)] = 1,8 x 10^{-10}
A. 0,107
B. 0,000013
C. 0,049
D. 0,0087
E. 0,0029

35.- Cuando se añade H_2SO_4 a una disolución de KI, se forma I_2 y se detecta olor a H_2S. Cuando se ajusta la ecuación para esta reacción, el número de electrones transferidos es
A. 4
B. 1
C. 0
D. 8
E. 2

36.- La semirreacción ajustada que representa $H_2O_2(aq)$ actuando como agente reductor en disolución ácida es
A. $2H_2O(l) \rightarrow H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$
B. $H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + H_2(g) + 2e^-$
C. $H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$
D. $O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$
E. $H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$

37.-Para la siguiente célula electroquímica: Al(s) /Al^{3+} (0,18M) // Fe^{2+} (0,85 M) / Fe(s). Si los potenciales de reducción estándar del Al^{3+} y del Fe^{2+} son –1,676 y –0,440 V respectivamente, el potencial de la célula es
A. 0,500 V
B. 1,243 V
C. 1,236 V
D. –2,116V
E. –1,236

38.- ¿Cuántos moles de $O_2(g)$ se producen en la electrólisis de $Na_2SO_4(aq)$, si se hace pasar una corriente de 0,120 A a través de la disolución durante 65,0 min exactamente?
A. 0,0000808 F = 96500 C mol^{-1}
B. 0,00485
C. 0,00242
D. 0,00121
E. 0,0000202

39.- En una célula electroquímica, el tipo de iones atraído hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente y el signo del ánodo y el cátodo, respectivamente, son
A. Cationes, aniones; +, –
B. Cationes, aniones; –, +
C. Aniones, cationes; –, +
D. Aniones, cationes; +, –
E. Coinciden con los de una célula electrolítica.

40.- El agente reductor más fuerte es
A. Al(s)
B. Cu(s)
C. Zn(s)
D. Fe^{2+}(ac)
E. Cu^{+}(ac)
Eº(Al^{3+}/Al) = –1,66 V; Eª(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V; Eº(Zn^{2+}/Zn) = –0,76; Eº(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77; Eº(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0,15 V

41.- Si la ecuación ajustada correspondiente a la reacción en una pila se multiplica por dos:
A. La intensidad de la corriente eléctrica permanece constante.
B. El potencial de la pila se duplica.
C. El potencial no varía.
D. El potencial se eleva al cuadrado.
E. El potencial se reduce a la mitad.

42.- Indique cuál de las siguientes reacciones de hidrólisis es la correcta:
A. $Ca_3 N_2 + 2H_2O \rightarrow N_2 + 2Ca(OH)_2 + Ca^{2+}$
B. $Ca_3N_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + 3CaO$
C. $Ca_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 2NH_3 + 3Ca(OH)_2$
D. $4Ca_3N_2 + 9H_2O \rightarrow 3HNO_3 + 5NH_3 + 12Ca$
E. $NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + HCl$

43.- Se produce una reacción redox entre los siguientes reactivos
A. H_2SO_4 con $Al(OH)_3$
B. HCl con $KMnO_4$
C. H_3PO_4 con Na_2S
D. HCl con ZnO
E. H_2S con Cu^{2+}

44.- Se producirá mayor corrosión en el caso de
A. Hierro en ambiente seco.
B. Hierro revestido con zinc.
C. Hierro revestido de níquel.
D. Hierro sumergido en una disolución de NaCl.
E. Hierro sumergido en agua.

45.- El bromuro de hidrógeno puede obtenerse por:
A. Reacción de KBr con ácido fluorhídrico concentrado y caliente.
B. Reacción de KBr con ácido nítrico concentrado y caliente.
C. Reacción de KBr con ácido fosfórico concentrado y caliente.
D. Electrólisis de una disolución acuosa de NaBr.
E. Hidrólisis de bromato sódico.

XII OLIMPÍADA NACIONAL DE QUIMICA

Almería. 17. 18 y 19 de Abril de 1999

Problema 1.

Calcule el pH de las siguientes disoluciones:

A) Una disolución acuosa de ácido acético de concentración 0,2 M.

B) Una disolución preparada disolviendo 8,2 gramos de acetato sódico en agua destilada hasta obtener 500 mL de disolución.

Una disolución formada por un ácido débil cualquiera (HA) y una sal del ácido con una base fuerte (NaA), se denomina *disolución amortiguadora de pH* y tiene la propiedad característica de manifestar pequeñas variaciones de pH por efecto de la dilución o de la adición de cantidades moderadas de ácidos o bases. El pH de este tipo de disoluciones se calcula a partir de la fórmula

pH= pKa+log [sal]/[ácido]

Siendo Ka la constante de acidez del ácido HA.

C) Calcule el pH de una disolución obtenida al mezclar 500 mL de la disolución del apartado A) con los 500 mL, de la disolución del apartado B)

La adición de un ácido fuerte (por ejemplo HCl), en cantidad moderada, a esta solución, provoca la reacción:

NaA + HCI =HA + NaCI

Es decir, aumenta un poco la concentración del ácido débil, y disminuye la concentración de la sal.
La adición de una base fuerte (por ejemplo NaOH), en cantidad moderada, provoca la reacción: HA + NaOH = NaA + H20
Que aumenta un poco la concentración de la sal y disminuye en otro tanto la del ácido débil.

D) Calcule el pH de:

1) Una disolución preparada al agregar 10 mL de ácido clorhídrico 1M a la disolución del apartado C)
2) Una disolución obtenida al agregar 10 mL de ácido clorhídrico 1M a un litro de agua destilada.

Datos: K. (ácido acético) = $1,8.10^{-5}$. Masas atómicas: C=12; 0=16; Na=23; H=1

Problema 2.

El contenido en hierro de una muestra determinada, se puede conocer mediante una valoración de oxidación-reducción. Para ello, en primer lugar, se disuelve la muestra en una ácido fuerte, reduciendo después todo el hierro(III) a ión ferroso, utilizando un reductor adecuado. Esta disolución, se valora utilizando como reactivo un oxidante, por ejemplo dicromato potásico (disolución patrón) que vuelve a pasar todo el ión ferroso a férrico, añadiendo un indicador que nos avise de la finalización de la valoración.

A) Exprese: las semirreacciones de estos procesos, indicando la oxidación y la reducción, así como la reacción iónica de la valoración.

B) Se prepara una disolución patrón que contiene 4,90 gramos de dicromato potásico en un litro de disolución acuosa, con el fin de llevar a cabo una dicromatometría en medio ácido. Una muestra de mineral de hierro que pesaba exactamente 500 miligramos se disolvió en medio ácido fuerte y posteriormente se trató con un reductor de Jones para reducir el hierro(III) a ión ferroso. La disolución resultante se valoró exactamente con 35,0 mL de la disolución patrón de dicromato potásico en presencia de un indicador adecuado. Exprese el resultado del análisis, en porcentaje de hierro en la muestra.

C) Sabiendo que el potencial normal del sistema $Cr_20_7^{2-}/Cr^{3+}$ es 1.33 V, deducir la fórmula que determina como afecta el pH en medio ácido al potencial redox de Nernst del sistema dicromato /ión crómico.

D) ¿En cuanto varía el potencial del sistema dicromato/ión crómico, al aumentar el pH en una unidad?.

Datos: masas atómicas Cr = 52; O = 16; K = 39: Fe = 56.
Eo $Cr_20_7^{2-}/Cr^{3+}$ = 1.33 V

Problema 3.

En un matraz de un litro de capacidad, se introducen 4,4 gramos de CO_2 y 0,6 gramos de C(s) a 1000 °C. La reacción que tiene lugar es:

$$C(s) + CO_2(g) \text{ D } 2\ CO(g)$$

Cuando el sistema reaccionante alcanza el equilibrio, la presión en el interior del matraz es de 13,9 atm.

A) Con los datos anteriores, calcule el valor de la constante de equilibrio, ΔG° de la reacción a 1000°C y los gramos de C(s) , C02(g) y CO(g) que hay contenidos en el matraz.

B) ¿Qué cantidad de $C0_2$ tendría que haber introducido en el matraz para que en el equilibrio solo queden trazas de carbono, (10^{-5} g)?

C) Cuando se alcanza el equilibrio en el apartado A), ¿qué cantidad de CO tendría que introducirse en el matraz para que queden 0,36 gramos de carbono en equilibrio?

D) Si una vez alcanzado el equilibrio en el apartado A) aumentamos al doble el volumen del matraz, ¿cuál será la presión total de equilibrio y la composición en las nuevas condiciones?

E) Si una vez alcanzado el equilibrio en el apartado A), se introducen 4 gramos de He (gas inerte) y 2 gramos de C(s), ¿cuál será la nueva composición de equilibrio y la presión total?

Datos: R= 0,082 atm.L/K.mol; R= 8,314 J/K.mol; Masas atómicas: C=12; 0=16; He=4

Problema 4.

M. Faraday en 1825, al realizar la destilación fraccionada de un subproducto obtenido en la fabricación de gas de alumbrado a partir de aceite de ballena, obtuvo un hidrocarburo, que es una de las sustancias más importantes de la industria química orgánica. Actualmente, se obtiene, en primer lugar, a partir de petróleo y, en menor proporción a partir del alquitrán de hulla. Este compuesto se utiliza en la producción de polímeros y otras sustancias orgánicas.

Responda a los siguientes apartados:

A) La combustión de 1,482 gramos de este hidrocarburo produjo 1,026 gramos de agua y un gas que al ser absorbido en una disolución de hidróxido cálcico, se formaron 11,400 gramos de carbonato cálcico. Por otra parte, se determinó su masa molecular mediante el método de Dumas. Llevado a cabo el procedimiento operatorio, se obtuvo que 0,620 gramos del hidrocarburo en estado de vapor contenido en un matraz de 246,3 mL de capacidad, ejercieron una presión de 748 mm de Hg, a la temperatura de 100°C:. Averigüe la fórmula molecular del compuesto.

Datos: R= 0,082 atm.L / K.mol; Masas atómicas: C=12; 0=16; Ca=40; H=1

La destilación del alquitrán de hulla produce cinco fracciones: 1) "Petróleo ligero" formado por una mezcla de benceno y tolueno (metilbenceno); 2) "Aceite intermedio" (fenol, cresoles y naftaleno); 3) "Aceite pesado" (cresoles impuros y fenoles); "Aceite verde" (antraceno y fenantreno); y 5) Brea.

B) Se toma una muestra de "Petróleo ligero" y se lleva a un recipiente cerrado, a 20 °C de temperatura. Alcanzado el equilibrio entre la mezcla líquida y su vapor, se analiza el líquido e indica un contenido en benceno del 86,5%(en peso). Calcule la fracción molar del benceno en la mezcla vapor a dicha temperatura. Considere al sistema benceno-tolueno como una mezcla ideal.

Datos: A 20 °C: P° (benceno) = 75 mm Hg; P° (tolueno) = 22 mm Hg

La estructura de rayos X de los cristales de benceno sólido pone de manifiesto que la molécula es hexagonal plana, con longitud de enlace C-C de 140 pm, intermedia entre el enlace sencillo (154 pm) y doble (133 pm).

C) A partir de los siguientes datos de entalpías de hidrogenación, calcule la energía de resonancia de la molécula de benceno:

1) La hidrogenación es el proceso de adición de H a un doble enlace. La entalpía de hidrogenación del doble enlace en el ciclohexeno es de -118,8 kJ / mol y el de un doble enlace en el 1,3-ciclohexadieno es -110,9 kJ / mol.

2) El valor de la entalpía de hidrogenación del 1,3,5-ciclohexatrieno (de uno de sus tres dobles enlaces) puede ser estimado por extrapolación de los dos valores de las entalpías de hidrogenación anteriores.

3) La entalpía de la hidrogenación experimental del benceno a ciclohexano es de -206,3 kJ / mol.

1. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones, relacionadas todas con la Ley de Avogadro y sus consecuencias, **es falsa**?
    a) Volúmenes iguales de hidrógeno y dióxido de azufre, SO_2 , medidos en condiciones normales, contienen el mismo número de moléculas.
    b) Dos volúmenes de hidrógeno y un volumen de metano, CH_4 , medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen igual número de átomos de hidrógeno.
    c) Volúmenes iguales de dióxido de carbono, CO_2 , y metano, CH_4 , medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen igual número de átomos de carbono.
    d) El volumen, medido en condiciones normales, ocupado por 3 moles de átomos de cloro es, aproximadamente, 33.6 dm^3.
    e) El volumen, medido en condiciones normales, ocupado por 1 mol de átomos de cualquier elemento gaseoso es, aproximadamente, de 11.2 dm^3.

2. Indique la combinación correcta de número cuánticos:

	n	l	m_l	m_s
a)	0	0	0	+1/2
b)	1	1	0	+1/2
c)	1	0	0	-1/2
d)	2	1	-2	+1/2
e)	2	2	-2	+1/2

3. Con respecto a la teoría de enlace, indique cuál de las siguientes afirmaciones es cierta:
    a) La molécula de CO_2 es polar debido a que presenta estructuras resonantes.
    b) La geometría de la molécula de PCl_3 es bipiramidal regular.
    c) El momento dipolar del BeF_2 es cero por ser una molécula simétrica.
    d) El NH_3 muestra carácter ácido por tener el nitrógeno de la molécula un par de electrones sin compartir.
    e) La polaridad del CCl_4 es debida a la diferencia de electronegatividad del carbono y del cloro.

4. Asumiendo un comportamiento ideal para todos los gases, ¿en cuál de las siguientes reacciones se cumple que la variación de entalpía es igual a la variación de energía interna?
    a) $3H_2$ (g) + N_2 (g) D 2 NH_3 (g)
    b) Fe (s) + 2 HCl (ac) $\longrightarrow$ $FeCl_2$ (ac) + H_2 (g)
    c) 2 SO_2 (g) + O_2 (g) D 2 SO_3 (g)
    d) H_2 (g) + Cl_2 (g) D 2 HCl (g)
    e) $C_6H_{12}O_6$ (s) + 6 O_2 (g) $\longrightarrow$ 6 CO_2 (g) + 6 H_2O (g)

5. Según la teoría de Brönsted, indique cuál de las siguientes afirmaciones es cierta:
    a) Un ácido y su base conjugada reaccionan entre sí dando una disolución neutra
    b) Un ácido y su base conjugada difieren en un protón
    c) El agua es la base conjugada de sí misma
    d) La base conjugada de un ácido fuerte es una base fuerte
    e) Cuanto más débil es un ácido más débil será su base conjugada.

6. Sabiendo que $(MnO_4)^-$ (ac) + 8 H^+ (ac) + 5 e^- $\longrightarrow$ Mn^{2+} (ac) + 4 H_2O (l) , y que
Fe^{2+} (ac) $\longrightarrow$ Fe^{3+} (ac) + 1 e^-
¿Cuál será el mínimo volumen, en cm^3, que se necesitará, de una disolución acidificada de tetraoxomanganato(VII) de potasio, 0.002 M, para oxidar completamente 0.139 g de un compuesto de hierro(II) cuya masa molecular relativa es 278?
    a) 5
    b) 25
    c) 50
    d) 100
    e) 500

7. En los viajes espaciales debe incluirse una sustancia que elimine el CO_2 producido por respiración de los ocupantes de la nave. Una de las posibles soluciones sería hacer reaccionar el CO_2 con determinados reactivos. La selección del más adecuado se hace teniendo en cuenta que éste consuma la mayor cantidad de CO_2 por gramo de reactivo (es decir, que sea el más ligero para llevar en la nave). De acuerdo con ello, ¿cuál escogería?
    a) CaO [CaO (s) + CO_2 (g) $\longrightarrow$ $Ca(CO_3)$ (s)]
    b) Na_2O_2 [Na_2O_2 (s) + CO_2 (g) $\longrightarrow$ $Na_2(CO_3)$ (s) + O_2 (g)]
    c) $Mg(OH)_2$ [$Mg(OH)_2$ (s) + CO_2 (g) $\longrightarrow$ $Mg(CO_3)$ (s) + H_2O (l)]
    d) Li(OH) [Li(OH) (s) + CO_2 (g) $\longrightarrow$ $Li_2(CO_3)$ (s) + H_2O (l)]
    e) $Ca(OH)_2$ [$Ca(OH)_2$ (s) + CO_2 (g) $\longrightarrow$ $Ca(CO_3)$ (s) + H_2O (l)]

8. ¿Qué masa de sulfato de amonio y hierro(II) hexahidratado (de masa molecular relativa 392) es necesaria para preparar un litro de disolución 0.05 *M* con respecto al ion hierro(II), Fe^{2+} (ac)?
   a) 1.96 g
   b) 2.80 g
   c) 14.2 g
   d) 19.6 g
   e) 28.0 g

9. 1 g de un cierto ácido orgánico monocarboxílico de cadena lineal se neutraliza con 22.7 cm^3 de disolución de hidróxido de sodio, Na(OH), 0.5 N y al quemarse origina 0.818 g de agua. El nombre del ácido es:
   a) Butanoico.
   b) Propanoico.
   c) Etanoico.
   d) Metanoico.
   e) Palmítico.

10. Si se entendiese por energía reticular la correspondiente al proceso endotérmico MX (s) $\longrightarrow$ M^+ (g) + X^- (g) , ¿en cuál de los siguientes conjuntos de sustancias están los tres compuestos ordenados de menor a mayor energía reticular?

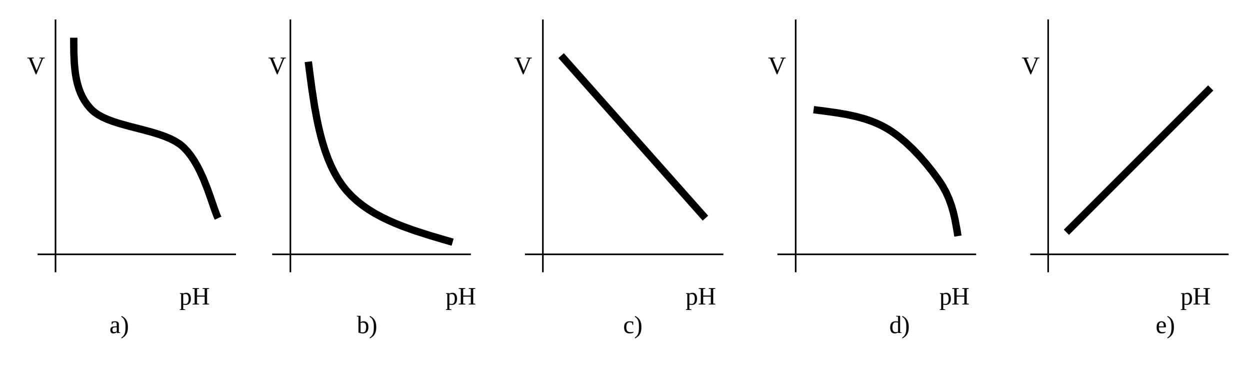
a)	NaF	NaCl	NaBr
b)	LiCl	NaCl	KCl
c)	LiI	RbBr	RbI
d)	CsF	CsCl	CsBr
e)	LiBr	LiCl	LiF

11. La reacción directa del sistema en equilibrio

$$CO\ (g)\ +\ 2\ H_2\ (g)\ \rightleftharpoons\ CH_3OH\ (g)$$

es exotérmica. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones respecto a dicho equilibrio es correcta?
   a) La constante de equilibrio será mayor a 473 K que a 373 K.
   b) Si aumentamos la presión de la mezcla en equilibrio, a una determinada temperatura, la proporción de CH_3OH (g) en ella aumentará.
   c) La unidad que debe corresponderle a la constante de equilibrio K_c es mol·dm^{-3}.
   d) La adición de un catalizador adecuado a la mezcla en equilibrio, a una determinada temperatura y presión, hará que se incremente la proporción de CH_3OH (g) en ella.
   e) Si se redujese la concentración de CO (g) y se dejara evolucionar al sistema, en el nuevo equilibrio, aumentaría la proporción de CH_3OH (g) en la mezcla, a una determinada presión y temperatura.

12. ¿Cuál de las siguientes líneas gráficas representa mejor el volumen del ácido añadido a un cierto volumen de álcali frente al pH de la disolución resultante?



13. Para las reacciones

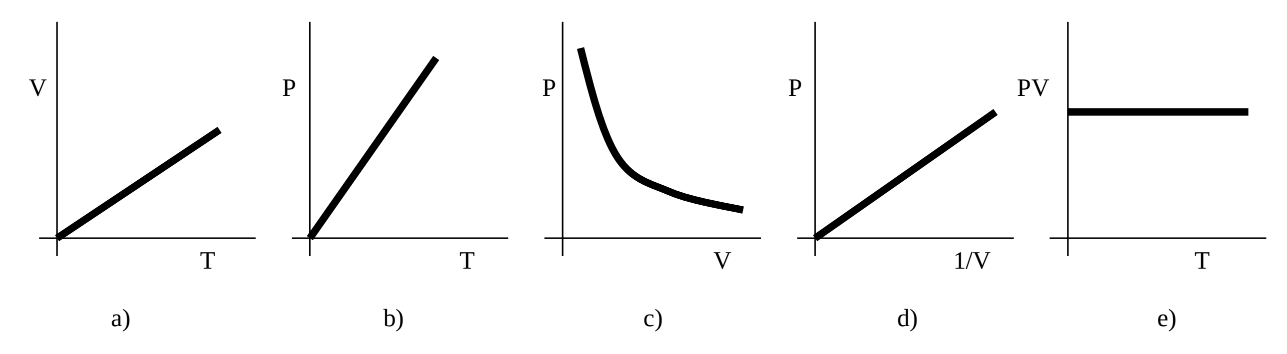
$$2\ SO_2\ (g)\ +\ O_2\ (g)\ \rightleftharpoons\ 2\ SO_3\ (g)\quad [1]$$
$$SO_2\ (g)\ +\ ½\ O_2\ (g)\ \rightleftharpoons\ SO_3\ (g)\quad [2]$$

se cumple, a la misma temperatura, que
   a) $K_{p1} = K_{p2}$
   b) $K_{p1} = (K_{p2})^2$
   c) $K_{p1} = 2K_{p2}$
   d) $K_{p1} = (K_{p2})^{1/2}$
   e) $K_{p1} = ½\ K_{p2}$

14. Para la reacción: $2\ NO\ (g) + Cl_2\ (g) \longrightarrow 2\ (NO)Cl\ (g)$; la ecuación de velocidad viene dada por la expresión: $\mathbf{v} = k\,[NO]^2\,[Cl_2]$. Si las concentraciones de NO y Cl_2 al inicio de la reacción son ambas de 0.01 mol·dm^{-3}, ¿cuál será la velocidad de la reacción cuando la concentración de NO haya disminuido hasta 0.005 mol·dm^{-3}?
   a) k (0.005) (0.0025)
   b) k (0.005) (0.005)
   c) $k(0.005)^2$ (0.0025)
   d) k(0.005) (0.0075)
   e) $k(0.005)^2$ (0.0075)

15. La fem estándar de la pila Sn(s) | Sn^{2+} (ac) ½½ Zn^{2+} (ac) | Zn (s) es –0.62 V. Si la concentración de ambos iones cambiara a 0.1 M, ¿qué valor tomaría la fem de la pila?
   a) Permanecería inalterado.
   b) Se haría mucho menor.
   c) Se haría un poco menor.
   d) Es imposible calcularlo con los datos que se tienen.
   e) Tomaría un valor positivo.

16. ¿Cuál de las siguientes líneas gráficas ***no representa*** el comportamiento ideal de un gas?



17. La combustión completa de 0.336 dm^3 de un hidrocarburo gaseoso, medidos en condiciones normales, produce 0.06 moles de dióxido de carbono. ¿Cuántos átomos de carbono tiene cada molécula del hidrocarburo?
   a) 1
   b) 2
   c) 4
   d) 6
   e) 8

18. El modelo atómico de Bohr se caracteriza, entre otras cosas, porque
   a) los electrones tienen aceleración a pesar de no variar su energía.
   b) los electrones excitados dejan de estar en órbitas circulares.
   c) los electrones puede pasar a una órbita superior emitiendo energía.
   d) los electrones tienen la misma velocidad en cualquier órbita.
   e) todo lo anterior es cierto.

19. Sabiendo que los valores de pK_a para el ácido cianhídrico, HCN (ac), y el ion amonio, $(NH_4)^+$, son 8.7 y 9.2, respectivamente, y que el agua neutra a 25 °C tiene pH=7, indique si una disolución acuosa de $(NH_4)(CN)$, a esa temperatura, tendrá pH:
   a) débilmente ácido.
   b) débilmente básico.
   c) neutro.
   d) muy ácido (pH<3).
   e) muy básico (pH>11).

20. Dados los semisistemas: $2\ H^+\ (ac) + 2\ e^- \rightarrow H_2\ (g)$ $E^o = 0$ V
$Zn^{2+}\ (ac) + 2\ e^- \rightarrow Zn\ (s)$ $E^o = -0{,}76$ V
¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?
   a) H^+ (ac) [1*M*] reduce a Zn^{2+}(ac) [1*M*]
   b) Zn^{2+}(ac) [1*M*] reduce a H^+(ac) [1*M*]
   c) H^+(ac) [1*M*] oxida a Zn(s)
   d) H_2 (g) oxida a Zn(s)
   e) No hay reacción entre H^+ (ac) y Zn (s)

21. ¿Cuál de las siguientes especies puede reducirse hasta un alcohol secundario?
    a) CH_3-CH_2-CHO
    b) CH_3-CH_2-COCl
    c) CH_3-CH_2-$COOCH_3$
    d) CH_3-CH_2-CO-CH_3
    e) CH_3-CH_2-COOH

22. Considere que se está comprimiendo un gas en un recipiente cerrado, ¿cuál de las siguientes afirmaciones ***es falsa***?
    a) Disminuye el volumen.
    b) Aumenta la temperatura.
    c) El número de moles permanece constante.
    d) Disminuye la densidad.
    e) Disminuye la entropía.

23. Del elemento químico de configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$, podemos confirmar que:
    a) es un metal.
    b) forma un catión monovalente.
    c) presenta tres valencias covalentes y una iónica.
    d) forma con el hidrógeno un compuesto monovalente que disuelto en agua da pH ácido.
    e) forma moléculas triatómicas.

24. Para la reacción química 1 se sabe que $\Delta G^o = 0$; para la reacción química 2 se sabe que $\Delta G^o < 0$; para la reacción química 3 se sabe que $\Delta G^o > 0$. Si llamamos K_1, K_2 y K_3, respectivamente, a las correspondientes constantes termodinámicas de equilibrio. ¿Cuál de las siguientes ordenaciones es la correcta?
    a) $K_1>K_2>K_3$
    b) $K_2>K_1>K_3$
    c) $K_3>K_2>K_1$
    d) $K_3>K_1>K_2$
    e) $K_1=K_2=K_3$

25. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es ***falsa***?
    a) Al disolver $Na(NO_3)$ en agua, el pH no cambia.
    b) Al disolver Na(CN) en H_2O, el pH será básico.
    c) Al disolver Na(H-COO) en agua, el pH será ácido.
    d) Si el ácido HA tiene $K_a=10^{-5}$ y el valor de K_b para la base B(OH) vale 10^{-5}, al disolver BA en agua el pH no sufre modificación.
    e) Las disoluciones acuosas de NH_3 son débilmente básicas.

26. Respecto a los procesos de oxidación-reducción, ¿qué afirmación es correcta?
    a) La reducción del ion yodato hasta yodo molecular, en medio ácido, implica la transferencia de 10 electrones.
    b) En la reacción $2\ Cu\ (s) + O_2\ (g) \longrightarrow 2\ CuO\ (s)$ el cobre se reduce.
    c) Un elemento se reduce cuando al cambiar su número de oxidación lo hace de menos a más positivo.
    d) Un elemento se oxida cuando al cambiar su número de oxidación lo hace de menos a más negativo.
    e) El ion dicromato se considera un agente reductor en medio ácido.

27. Un paciente que padece una úlcera duodenal puede presentar una concentración de HCl en su jugo gástrico 0,08M. Suponiendo que su estómago recibe 3 litros diarios de jugo gástrico, ¿qué cantidad de medicina conteniendo 2,6 g de $Al(OH)_3$ por 100 mL debe consumir diariamente el paciente para neutralizar el ácido?. [Masas moleculares: $Al(OH)_3$ = 78 ; HCl = 36.5]
    a) 27 mL
    b) 80 mL
    c) 240 mL
    d) 720 mL
    e) 1440 mL

28. ¿Cuál de los siguientes pares de compuestos es un buen ejemplo de la ley de las proporciones múltiples de Dalton?
    Nota: D representa al deuterio.
    a) H_2O y D_2O
    b) H_2O y H_2S
    c) SO_2 y SeO_2
    d) CuCl y $CuCl_2$
    e) NaCl y NaBr

29. De acuerdo con la teoría mecanocuántica, el electrón del átomo de H en su estado fundamental:
    a) tiene una energía igual a 0.
    b) estaría situado a una cierta distancia del núcleo, calculable exactamente, aunque de forma compleja.
    c) existe una cierta probabilidad de que el electrón pueda estar a una determinada distancia del nucleo.
    d) podría encontrarse en el orbital 2s.
    e) ninguna de las anteriores.

30. ¿En cuál de los siguientes compuestos hay orbitales híbridos sp^2?
    a) CH_3-CH_2-CH_3
    b) CH_3-C≡CH
    c) CH_3-CHOH-CH_3
    d) CH_3-NH_2
    e) CH_2=CH-C≡CH

31. ¿Cuántas líneas espectrales cabe esperar, en el espectro de emisión del hidrógeno, considerando todas las posibles transiciones electrónicas de los 5 primeros niveles energéticos de dicho átomo?
    a) 4
    b) 5
    c) 8
    d) 10
    e) 20

32. 2.8 g de un alqueno puro, que contiene un único doble enlace por molécula, reaccionan completamente con 8.0 g de bromo, en un disolvente inerte. ¿Cuál es la fórmula molecular del alqueno?
    a) C_2H_4
    b) C_3H_6
    c) C_4H_8
    d) C_6H_{12}
    e) C_8H_{16}

33. La primera línea de la serie de Balmer del espectro del hidrógeno tiene una longitud de onda de 656.3 nm, correspondiéndole una variación de energía de:
    (constante de Planck, h = 6.62×10^{-34} J·s) :
    a) 6.62×10^{-34} J
    b) 1.01×10^{-24} J
    c) 4.34×10^{-43} J
    d) 3.03×10^{-9} J
    e) 3.03×10^{-19} J

34. Supongamos que se está examinando un polímero que experimenta una reacción: **polímero ® producto**, y somos capaces de determinar que a una temperatura dada, la reacción es espontánea y endotérmica. ¿Qué consecuencia se deduce de esta información sobre la *estructura* del producto?.
    a) El producto tiene una estructura menos ordenada que el polímero.
    b) El producto tiene una estructura más ordenada que el polímero.
    c) El calor de formación del polímero es más positivo que el del producto.
    d) Puesto que el proceso es endotérmico, la reacción no puede tener lugar y no es espontánea.
    e) No es posible la reacción.

35. A partir de 1 kg de pirita, del 75 % de riqueza en FeS_2 , se ha obtenido 1 kg de ácido sulfúrico del 98 % en peso. El rendimiento global del proceso ha sido del
    a) 100%
    b) 81.63 %
    c) 80 %
    d) 50 %
    e) no se puede calcular si no se dispone de las reacciones correspondientes

36. ¿Cuál de los siguientes es un conjunto de especies que podrían actuar como bases de Lewis?.
    a) OH^- , HCl, H^+
    b) CH_3SH, H_2O, BF_3
    c) PH_3 , CH_3-O-CH_3 , NH_3
    d) Na(OH), $MgCl_2$, Co^{3+}
    e) Ni^{2+}, NH_3 , Cl^-

37. Si consideramos aplicables los modelos de gas ideal y la teoría cinética de gases, sería correcto afirmar que:
   a) incluso a temperaturas muy altas, es probable encontrar algunas moléculas con velocidad prácticamente nula.
   b) sólo se consideran las interacciones entre moléculas de tipo atractivo.
   c) la velocidad media de las moléculas de un gas es la velocidad más probable que va a tener una molécula.
   d) la velocidad media de las moléculas de H_2 y las de N_2 es la misma para una misma temperatura.
   e) el volumen de las moléculas en el modelo va a depender de la masa molecular del gas.

38. El hecho de que la masa atómica relativa promedio de los elementos nunca es un número entero es debido:
   a) a una mera casualidad.
   b) a que hay átomos de un mismo elemento que pueden tener distinto número de protones.
   c) a que hay átomos de un mismo elemento que pueden tener distinto número de neutrones.
   d) a que hay átomos de un mismo elemento que pueden tener distinto número de electrones.
   e) a que cualquier elemento contiene siempre impurezas de otros elementos.

39. Al elevar la temperatura a la que se realiza una reacción química
   a) aumenta la velocidad de la reacción si ésta es endotérmica, pero disminuye si es exotérmica.
   b) aumenta la velocidad de la reacción, tanto si la reacción es exotérmica como endotérmica.
   c) disminuye la concentración de los reactivos y, a consecuencia de ello, la constante de velocidad.
   d) aumenta la velocidad media de las partículas y, con ella, la energía de activación.
   e) disminuye la energía de activación.

40. Si la entalpía de combustión estándar del carbono, hidrógeno y etano son: -394, -286 y -1560 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, respectivamente, ¿cuál es la entalpía de formación del etano, en $kJ{\cdot}mol^{-1}$?
   a) –3206
   b) –2240
   c) –1454
   d) –880
   e) –86

41. Indique la causa por la que el punto de ebullición del agua es mucho mayor que el de los correspondientes hidruros de los elementos de su grupo.
   a) Porque disminuye al bajar en el grupo.
   b) Porque aumenta con el carácter metálico.
   c) Por la existencia de fuerzas de Van der Waals.
   d) Por la existencia de uniones por enlace de hidrógeno.
   e) Porque el oxígeno no tiene orbitales d.

42. Indique en cuál de las siguientes moléculas existe un número impar de electrones:
   a) NO
   b) C_2H_4
   c) CO_2
   d) N_2
   e) SO_2

43. ¿Cuál de las siguientes moléculas necesitará más energía para disociarse en sus átomos constituyentes?
   a) Cl_2
   b) F_2
   c) I_2
   d) N_2
   e) O_2

44. En la valoración de un ácido con una base, el indicador visual adecuado debe
   a) tener una constante de acidez mayor que la del ácido.
   b) tener características básicas más fuertes que el valorante.
   c) tener una constante de acidez menor que la del ácido.
   d) añadirse una vez comenzada la valoración.
   e) no mostrar características ácido-base.

45. ¿Cuál de las siguientes especies posee $\Delta H_f^0 = 0$?:
   a) H
   b) H^+
   c) H_2
   d) H^-
   e) H_2^+

XIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
Murcia 8 - 10 abril 2000

PROBLEMA 1

Las reacciones de fusión nuclear consisten en la combinación de dos núcleos para formar otro núcleo con una masa mayor. Muchas reacciones de fusión liberan grandes cantidades de energía. Estas reacciones son diferentes a las de fisión nuclear utilizadas en las centrales nucleares actuales en las cuales el proceso es el contrario, es decir, un núcleo se rompe para dar varios núcleos más pequeños, aunque tienen en común con las anteriores que en algunos casos la cantidad de energía liberada también es muy alta.

Si se consiguiera controlar el proceso de fusión, se produciría un avance científico y tecnológico gigantesco, ya que los reactores de fusión nuclear prometen energía virtualmente ilimitada para el futuro. La razón está en que el combustible, es decir, los isótopos del hidrógeno, existen en una cantidad prácticamente ilimitada en la Tierra. Las investigaciones llevan desarrollándose más de 40 años pero hasta el momento, desgraciadamente, el éxito no ha sido el deseado.

Entre las reacciones utilizadas, una de la más prometedora como posible fuente de energía es la que hace reaccionar un átomo de deuterio y otro de tritio para dar un átomo de helio y un neutrón:

$$^{2}_{1}H + \, ^{3}_{1}H \rightarrow \, ^{4}_{2}He + \, ^{1}_{0}n + 17.6 \text{ MeV}$$

Si fuésemos capaces de aprovechar toda la energía liberada en esta reacción, un sólo kg de combustible sería suficiente para proveer de energía eléctrica a todos los hogares de la Región de Murcia durante algo más de un mes(*).

Suponiendo que fuese aplicable el modelo atómico de Bohr para la descripción de todos los electrones implicados, determine:

a) La diferencia entre el momento angular del electrón de los isótopos de hidrógeno y el de los electrones del átomo de helio.

b) De toda la energía desprendida, ¿cuál es el porcentaje debido a la energía electrónica?.

c) ¿Qué relación existe entre la velocidad de los electrones en el helio y la que poseen el electrón del deuterio y del tritio? Calcule cuantitativamente dicha relación.

d) ¿Qué relación existe entre el radio de la órbita de los electrones en los átomos de helio, deuterio y tritio?.

(*) Estimación aproximada tomando 1100000 habitantes y 300000 hogares, cada uno con un consumo medio de 300 kw·h al mes.

DATOS

$E = -13.6\ Z^2/n^2$ (eV). Donde E representa la energía del electrón, Z es el número atómico, y n es el nivel energético correspondiente.
Masa del electrón = m_e
Constante de Planck = h

PROBLEMA 2

El ácido sulfúrico puede obtenerse a partir de la tostación de la blenda (mineral cuyo principal componente es sulfuro de cinc), según el proceso:

sulfuro de cinc + oxígeno ® óxido de cinc + dióxido de azufre [1]
dióxido de azufre + oxígeno ® trióxido de azufre [2]
trióxido de azufre + agua ® ácido sulfúrico [3]

a) ¿Cuántos kilogramos de blenda, con un 53 % de sulfuro de cinc se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3.15 *M*?. Densidad del ácido sulfúrico 1.19 $g{\cdot}cm^{-3}$.

b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a 20 °C y 3 atm?

c) ¿Cuál es la molalidad y tanto por ciento en peso del ácido sulfúrico obtenido?.

d) En la reacción [2] se observa que si la concentración inicial de dióxido de azufre se duplica, manteniendo constante la de oxígeno, la velocidad de reacción se multiplica por 8, mientras que si se mantiene constante la de dióxido de azufre y se triplica la de oxígeno, la velocidad de reacción se triplica. Calcule el orden de la reacción.

e) Si los valores de las constantes de velocidad de la reacción [2] son 0.55 a 600 K y 1.5 a 625 K, respectivamente, expresadas en las mismas unidades .¿cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas considerado?.

DATOS

Masas atómicas relativas: H = 1 , O = 16 , S = 32 , Zn = 65.3
$R = 8.3144\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$

PROBLEMA 3.

El fosgeno, $(CO)Cl_2$, nombre trivial del cloruro de carbonilo, es un gas incoloro, de olor sofocante, que licúa a 8 ºC. Fue descubierto por Davy en 1812. Debido a su gran reactividad resulta extremadamente tóxico por inhalación (reacciona con el agua dando cloruro de hidrógeno y dióxido de carbono) aunque no parezca inmediatamente irritante, provocando edemas pulmonares, característica que lo hace muy apropiado como arma química, de ahí su empleo como gas de combate durante la 1ª Guerra Mundial. También presenta aplicaciones industriales; así, se emplea para la preparación de isocianatos, destinados a la fabricación de poliuretanos, y para la síntesis de colorantes derivados del trifenilmetano.

A 900 ºC de temperatura y 1.3 atmósferas de presión el fosgeno contenido en un recipiente herméticamente cerrado está parcialmente disociado, coexistiendo en equilibrio con monóxido de carbono y cloro molecular. En esas condiciones la densidad del fosgeno es 0.725 $g{\cdot}L^{-1}$.
Determine:

a) El grado de disociación en las condiciones de presión y temperatura dadas.

b) Las concentraciones de cada una de las especies químicas presentes en la mezcla gaseosa.

c) El valor de la constante $K_{P,}$ suponiendo comportamiento ideal de la mezcla gaseosa.

d) Si estando la mezcla en equilibrio se reduce el volumen del sistema hasta un tercio de su valor inicial (sin que resulte afectada la temperatura), ¿qué concentración le corresponderá a cada una de las especies en el nuevo equilibrio?

e) ¿Cómo afectaría, a este nuevo equilibrio, la adición al sistema de 1 mol de He, manteniendo constantes tanto su volumen como su temperatura?

Masas atómicas relativas: C = 12 , O = 16 , Cl = 35.5
R=0.082 $atm{\cdot}L{\cdot} mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$
1 atm = 1.013 bar

PROBLEMA 4.

En la vida diaria son muy diversos los procesos que implican un flujo de electrones, desde el fenómeno de un relámpago hasta la pilas que hacen funcionar radios, relojes o marcapasos. También un flujo de cargas hace posible el funcionamiento del sistema nervioso en los animales. La electroquímica es la rama de la química que estudia la interacción entre la electricidad y la materia.

En base a sus conocimientos de electroquímica y por aplicación de la ecuación de Nernst y leyes de Faraday, conteste a las siguientes cuestiones:

a) A concentraciones equimoleculares de Fe^{2+} (ac) y Fe^{3+} (ac), ¿cuál debe ser la concentración de Ag^{+}(ac) para que el potencial de la pila galvánica formada por los pares Ag^{+} (ac) | Ag (s) y Fe^{3+} (ac) | Fe^{2+} (ac) sea igual a cero?

b) Determine la constante de equilibrio a 25ºC para la reacción

$$Fe^{2+}\text{ (ac)} + Ag^{+}\text{ (ac)} \text{ D } Fe^{3+}\text{ (ac)} + Ag\text{ (s)}$$

c) Cuando se añade mercurio líquido en exceso a una disolución acidificada de Fe^{3+} (ac) de concentración 1 m*M* se comprueba que, una vez alcanzado el equilibrio, el 94.6% del hierro inicial se ha reducido hasta Fe^{2+} (ac). Calcule Eº para el par Hg_2^{2+} (ac) | Hg (l) suponiendo que la disolución se encuentra a 25ºC y que la única reacción que se produce es:

$$Hg\text{ (l)} + Fe^{3+}\text{ (ac)} \longrightarrow Hg_2^{2+}\text{ (ac)} + Fe^{2+}\text{ (ac)}$$

d) Sabiendo que en medio ácido el par $(MnO_4)^{2-}$ (ac) $\longrightarrow$ $(MnO_4)^{-}$ (ac) tiene un potencial Eº =0.56 voltios, ¿qué fuerza electromotriz estándar tendrá esta semipila en medio básico?

e) Un electrodo de hidrógeno (P_{H_2} = 0.9 atm) se sumerge en una disolución en la que existe un electrodo de referencia cuyo potencial es de 0.3 V; al conectar ambos electrodos a través de un puente salino se obtiene una pila de 0.689 V de fem. Calcular el pH de la disolución.

Datos: Eº , Ag^{+}(ac) | Ag (s) = 0,799 V
Eº , Fe^{3+}(ac) | Fe^{2+}(ac) = 0,771 V
R = 8.3144 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
F = 96500 C. mol^{-1}

6/5/01 **XIV OLIMPIADA DE QUÍMICA** Curso 2000-2001

Barcelona 5 – 7 de Mayo de 2001

CÓDIGO__ __ __ __ __ __
Escribir el mismo código de la página anterior.

Conteste en el mismo papel de examen, rodeando con un círculo la **única** respuesta correcta para cada pregunta. En caso de corrección (cambio de respuesta), tache la que no desee señalar y rodee con un círculo la respuesta correcta. Después rellene la plantilla de respuestas.

1 - Señale la proposición correcta:
A. En 2,01594 g de hidrógeno natural hay el mismo número de átomos que en 12,0000 g del isótopo 12 del carbono.
B. El volumen que ocupa un mol de gas es siempre 22.4 L.
C. El volumen que ocupa un mol de un líquido (en cm^3) es igual a la masa de un mol (en gramos) dividido por la densidad de la sustancia en g/cm3.
D. El volumen de un mol de sustancia sólida, líquida o gaseosa es siempre 22,4 L.
E. 2 moles de hidrógeno contienen el mismo número de átomos que 8 g de hidrógeno a 1 atm y 0ºC.

2 - Si se disuelven 75,0 g de glucosa, $C_6H_{12}O_6$ (masa molar 180,2 g mol^{-1}) en 625 g de agua (masa molar 18,0 g mol^{-1}), la fracción molar del agua en la disolución es
A. 0,120
B. 0,416
C. 0,011
D. 0,989
E. 1,00

3 - Para la siguiente reacción: $B_2O_3(s) + 3H_2O(l) \rightarrow 2H_3BO_3(aq)$. ¿Cuántos moles de agua se necesitan para producir 5,0 moles de H_3BO_3(aq) a partir de 3,0 moles de B_2O_3(s), si la reacción tiene lugar de forma total?
A. 6,0
B. 2,0
C. 7,5
D. 4
E. No se puede calcular.

4 - Una muestra del mineral pirolusita (MnO_2 impuro) de masa 0,535 g, se trata con 1,42 g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4.2H_2O$) en medio ácido de acuerdo con la siguiente reacción:
$H_2C_2O_4 + MnO_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + 2CO_2$
El exceso de ácido oxálico se valora con 36.6 mL de $KMnO_4$ 0.1000M de acuerdo con la reacción:
$5\ H_2C_2O_4 + 2MnO_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$
¿Cuál es el porcentaje de MnO2 en el mineral? Masas atómicas: C = 12; O = 16; Mn = 54.9
A. 34,3%
B. 61,1%
C. 65,7%
D. 53,3%
E. 38,9%

5 - Cuando se disuelve en agua un mol de hexacianoferrato(III) de sodio se producen:
A. 8 moles de iones.
B. 3 moles de iones.
C. 10 moles de iones.
D. 4 moles de iones.
E. 2 moles de iones.

6 - Calcule la frecuencia de la radiación ultravioleta con una longitud de onda de 300 nm. La velocidad de la luz es 3.00×10^8 ms^{-1}
A. 1 MHz
B. 900 MHz
C. 300 MHz
D. 1x1010 MHz
E. 1x109 MHz

7 -¿Qué ondas electromagnéticas tienen una frecuencia menor?
A. Microondas.
B. Rayos X.
C. Rayos gamma.
D. Luz visible.
E. Rayos cósmicos.

8 - Indique cuál de los siguientes conjuntos de números cuánticos puede caracterizar un orbital de tipo d.
A. n = 1; *l* = 0
B. n = 2; *l* = 1
C. n = 2; *l* = 2
D. n = 3; *l* = 2
E. n = 4; *l* = 4

9 - Para el átomo de hidrógeno en el estado fundamental la energía del electrón es 13.6 eV, ¿cuál de los siguientes valores corresponde a la energía del electrón para el ion hidrogenoide Li^{+}?
A +27.2 eV
B. 27.2 eV
C. 122.4 eV
D +122.4 eV
E. 10.6 eV

10 - Las primeras cinco energías de ionización (en eV) para un cierto elemento son: 7.6, 15.0, 80.1, 109.3, 141.2. La configuración electrónica más probable de este elemento es:
A. s1
B. s2
C. s2p3
D. s2d2
E. s2p3d3

11 -¿Cuál de las siguientes especies químicas tiene menor radio?
A. Mn^{7+}
B. Ca^{2+}
C. Ar
D. S^{2-}
E. Cl^{-}

12 -Los iones Cl^{-} y K^{+}:
A. Poseen el mismo número de electrones.
B. Poseen el mismo número de protones.
C. Son isótopos.
D. El ion K^{+} es mayor que el ion Cl.
E. Tienen propiedades químicas semejantes.

13 - La hibridación del P en PCl_5 es
A. sp3d
B. sp3d2
C. sp2
D. sp3
E. sp

14 - Señale la proposición correcta. Para las moléculas $BeCl_2$ y H_2S
A. Tienen el mismo ángulo de enlace.
B. Al tener el átomo central el mismo número de pares de electrones de valencia, la geometría es la misma en los dos casos.
C. La molécula de $BeCl_2$ es lineal y la molécula de H_2S es angular,
D. Los átomos de Be y S utilizan dos orbitales híbridos de tipo sp.
E. El átomo de S tiene dos pares de electrones no enlazantes, por lo que tiene hibridación sp3.

Barcelona 5 – 7 de Mayo de 2001

15 - La molécula de NO:
A. Tiene un enlace iónico
B. Cumple la regla del octeto.
C. Es paramagnética ya que tiene un número impar de electrones.
D. Es un gas muy reactivo.
E. Es un componente de la contaminación atmosférica.

16 - Un cierto cristal no conduce la electricidad en estado sólido pero sí en estado fundido y también en disolución acuosa. Es duro, brillante y funde a temperatura elevada!. El tipo de cristal es:
A. Cristal molecular.
B. Cristal de red covalente.
C. Cristal metálico.
D. Cristal iónico.
E. No se da suficiente información.

17 - El cloruro de cesio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. El número de coordinación, es decir, el núnero de iones más próximos, que están en contacto alrededor de cada ion en la red es:
A. 2
B. 4
C. 6
D. 8
E. 12

18 - Las dimensiones de la tensión superficial son
A. Presión por unidad de área.
B. Energía por unidad de área.
C. Fuerza por unidad de área.
D. Energía por volumen.
E. Fuerza x Presión por unidad de área.

19 - El punto de ebullición (en ºC) de los cuatro primeros alcoholes de cadena normal es: CH_3OH (metanol) = 65; C_2H_5OH(etanol) = 78; C_3H_7OH (propanol) = 98; C_4H_9OH (butanol = 117. Este aumento gradual al crecer el número de átomos de carbono se debe principalmente a que:
A. Aumenta la fuerza del enlace de hidrógeno.
B. Es mayor el número de enlaces covalentes.
C. Aumentan las fuerzas de Van der Waals.
D. La hibridación de los orbitales atómicos es cada vez mayor.
E. Aumenta la polaridad de la molécula.

20 - Dados los valores de las entalpías estándar de formación, Hºf [CO(g)] = -110.5 kJ/mol y Hºf [COCl2(g)] = -219.1 kJ/mol, ¿cuál es la entalpía de formación del fosgeno, Cl2CO, a partir de CO(g), y Cl2(g)?
A. +110.5 kJ/mol
B. -110.5 kJ/mol
C. +329.6 kJ/mol
D. -108.6 kJ/mol
E. -219.1 kJ/mol

21 - En una reacción química, en la que k es la constante cinética y K la constante termodinámica, al aumentar la temperatura, siempre tiene que ocurrir que:
A. Aumentan k y K.
B. Disminuyen k y K.
C. En algunas reacciones K aumenta y en otras disminuye, pero k siempre aumenta.
D. En algunas reacciones k aumenta y en otras disminuye, pero K siempre aumenta.
E. La energía de activación aumenta

22 - Señale la proposición correcta:
A. A 25ºC y 1 atm la energía cinética media de las moléculas de H_2 es mayor que la de las moléculas de N_2.
B. La energía de activación de una reacción es independiente de la temperatura.
C. El orden de reacción no puede ser cero.
D. Un catalizador modifica el estado de equilibrio de una reacción aumentando el rendimiento de los productos.
E. Conociendo la constante de velocidad de una reacción a dos temperaturas, se puede calcular la entalpía de dicha reacción.

Barcelona 5 – 7 de Mayo de 2001

23 - Para la siguiente reacción: $4HBr(g) + O_2(g)$ à $2Br_2(g) + 2H_2O(g)$,
A. Las unidades de la constante de velocidad no dependen de la ecuación de velocidad.
B. El orden total de reacción puede pronosticarse a partir de la ecuación estequiométrica anterior.
C. La velocidad de formación de agua es la mitad de la velocidad de desaparición de HBr.
D. Las unidades de la velocidad de reacción son mol L1 s1.
E. La velocidad de reacción es muy elevada ya que se trata de una reacción en fase gaseosa.

24 - A partir de las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:
a) $N_2O(g) + 1/2\ O_2(g)$ à $2NO(g)$K = 1.7x1013
b) $N_2(g) + O_2(g)$ à $2NO(g)$ K = 4.1x1031
El valor de la constante de equilibrio para la siguiente reacción $N_2(g) + 1/2O_2(g)$ à $N_2O(g)$ es:
A. 7.0x1044
B. 4.2x1017
C. 2.4x1018
D. 1.6x109
E. 2.6x1022

25 - Para la reacción: $H_2(g) + I_2(g)$ à $2HI(g)$, el valor de Kc a 1100 K es 25. Si inicialmente sólo existe HI(g) con concentración de 4.00 mol L^{-1}, ¿cuál será la concentración de $I_2(g)$ en el equilibrio, expresada en mol L^{-1}?
A. 0.363
B. 2.00
C. 0.667
D. 0.571
E. 0.148

26 - Para la reacción: $2HgO(s)$ à $2Hg(l) + O_2(g)$, la expresión de la constante de equilibrio es
A. Kc = $[O2][Hg]^2 / [HgO]^2$
B. Kc = [O2]
C. Kc = $[Hg]^2 / [HgO]^2$
D. Kc = 1/[O2]
E. Kc = $[H_2] / [HCl]^2$

27 - Para la reacción: $CO(g) + 2H_2(g)$ à $CH_3OH(g)$, Kp = 91.4 a 350K y Kp = 2.05x104 a 298K .¿Cuál es el valor de Hº?
A. 49.9 kJ
B. 2.08x103 kJ
C. 3.74x102 kJ
D. 217 kJ
E. 446 kJ
La constante R = 8.314 JK1mol1

28 - La especie química con mayor entropía molar a temperatura ambiente es:
A. CH_4 (g)
B. CCl_4 (g)
C. CH_3Cl (g)
D. CCl_4 (l)
E. H_2O (l)

29 - ¿Cuál de las siguientes mezclas es una disolución reguladora con un pH menor de 7? Las constantes de disociación son: Ka (ácido acético) = 1.7 x 10^{-5} y Kb (NH_3) = 1.7 x 10-5.
A. 10 mL de ácido acético 0.1 M + 10 mL de NaOH 0.1 M.
B. Ninguna de estas mezclas.
C. 10 mL de ácido acético 0.1 M + 5.0 mL de NaOH 0.1 M.
D.!b 10 mL de NH_3 0.1 M + 5.0 mL de HCl 0.1 M:
E. 10 mL de NH_3 0.1 M + 10 mL de HCl 0.1 M:

30 - Para el amoníaco, pKb = 4.76. El pH de una disolución reguladora formada por NH_3 0.050M y NH_4Cl 0.20M es:
A. 8.94
B. 9.84
C. 8.64
D. 9.54
E. 8.00

Barcelona 5 – 7 de Mayo de 2001

31 - Elija el intervalo de pH efectivo de una disolución reguladora de HF-NaF. La constante de disociación ácida del HF es 6.8×10^{-4}.
A. Ninguno de estos intervalos.
B. 5.0-7.0
C. 2.2-4.2
D. 6.0-8.0
E. 9.8-11.8

32 - Cuando se valora un ácido débil con una base fuerte:
A. Sólamente se neutraliza una parte de los protones del ácido.
B. El punto de equivalencia coincide siempre con el punto final de la valoración.
C. El pH en el punto de equivalencia siempre es 7.
D. No conviene valorar los ácidos débiles con bases fuertes puesto que el punto de equivalencia se detecta con dificultad.
E. En las primeras etapas de la valoración se forma una disolución reguladora o tampón.

33 - ¿Cuál es el pH mínimo al que precipita el hidróxido de cobalto (II) de una disolución de Co^{2+} 0.02M?
Kps = 2.0x10-16
A. 5.8
B. 6.2
C. 7.0
D. 7.8
E. 8.7

34 - La relación entre la solubilidad en agua, s, y Kps para el bórax, Na2B4O5(OH)4.8H2O, un sólido iónico poco soluble, es:
A. s3 = Kps
B. s = Kps
C. s2 = Kps
D. 4s3 = Kps
E. 2s2 = Kps

35 - ¿Cuántos moles de PbI_2 precipitan si se añaden 250 mL de disolución de NaI 0.200M a 150 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0.100M?
A. 0.050 mol
B. 1.3×10^{5} mol
C. 0.015 mol
D. 5.6×10^{3}
E. 0.040 mol

36 - Para la siguiente célula electroquímica: Ag(s)/Ag+(AgI sat.) // Ag+(0.100M)/Ag(s), si la fuerza electromotriz en condiciones estándar Eº = +0.417 V, la constante del producto de solubilidad del AgI es:
A. 1.5×10^{-12}
B. 0.82×10^{10}
C. 6.7×10^{11}
D. 8.3×10^{17}
E. 11.8×10^{15}

37 -¿Cuánto tiempo tardarán en depositarse 0.00470 moles de oro por electrólisis de una disolución acuosa de $K[AuCl_4]$ utilizando una corriente de 0.214 amperios? F = 96500 C mol^{-1}
A. 35.3 min
B. 70.7 min
C. 106 min
D. 23.0
E. 212 min

38 -En una tabla de potenciales estándar de reducción a 25ºC, se han encontrado los valores para los pares Cu^{2+}/Cu+ y Cu+/Cu, que son +0.16 V y +0.52 V, respectivamente. El potencial correspondiente al par Cu^{2+}/Cu es:
A. +0.36 V
B. 0.68 V
C. +0.68 V
D. +0.34 V
E. 0.34 V

6/5/01 **XIV OLIMPIADA DE QUÍMICA** Curso 2000-2001

!4807200 **Barcelona 5 – 7 de Mayo de 2001**

39 -¿Cuál de las siguientes especies reacciona únicamente como agente oxidante?
A. F_2
B. Na
A. H_2
B. F
C. Cl_2

40 -Dados los siguientes potenciales de reducción estándar en voltios: Eº(Al3+/Al) = 1,66 V; Eª(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V; Eº(Zn^{2+}/Zn) = 0,76; Eº($Fe^{3+/}Fe^{2+}$) = 0,77; Eº(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0,15 V. El agente reductor más fuerte es:
A. Zn
B. Al
C. Al^{3+}
D. Fe^{2+}
E. Cu

41 -En la obtención de metales mediante procesos electrolíticos, ¿cuál de los siguientes metales supone mayor consumo de electricidad por tonelada de metal a partir de sus sales?
A. Na
B. Mg
C. Cu
D. Ba
E. Al

42 -En el ion complejo $[CrC_{l2}(NH_3)_4]$+, el estado de oxidación del cromo y su número de coordinación, respectivamente, son:
A. 0 y 6
B. 0 y 7
C. +3 y 4
D. +3 y 6
E. 3 y 6

43 -El cesio metálico puede obtenerse:
A. Por electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de cesio.
B. Por electrólisis de una disolución acuosa de hidróxido de cesio.
C. Por electrólisis de cloruro de cesio fundido.
D. Por reducción de carbonato de cesio con ácido sulfúrico.
E. Por reducción de una disolución acuosa de cloruro de cesio mediante litio metálico.

44 -Indique la proposición correcta:
A. La reacción 1224Mg + 24He à 1427Si + 01n, es una reacción de fusión.
B. La reacción 92235U + 01n à 4097Zr + 52137Te + 201n, es una reacción de bombardeo.
C. La reacción 3785Rb + 01n à 3784Rb + 201n, es una reacción de fisión.
D. La reacción 12H + 13H à 24He + 01n, es una reacción de fusión.
E. El 614C muestra la misma reactividad nuclear que el 612C.

45 -La energía asociada con la emisión de una partícula del 238U, correspondiente a la siguiente reacción:
92238U à 90234Th + 24He, es
A. 4.2 MeV
B. 2 MeV
C. 18.4 MeV
D. 1.7 MeV
E. 6.5 MeV
Las masas atómicas, en unidades de masa atómica (u): 92238U = 238.0508; 90234Th = 234.0437; 24He = 4.0026
La velocidad de la luz, c = 2.9979x108 cm s1. 1 Julio equivale a 6.2414x1012 MeV.

Problema 1

En la química del nitrógeno, y en general, en la química de los compuestos covalentes, el concepto de estado de oxidación constituye sólo un formalismo útil para, entre otras cosas, igualar reacciones quÌmicas pero al que no se le puede atribuir una realidad física. Existen compuestos de! Nitrógeno en todos los estados de oxidación formales entre -3 y +5, y óxidos de nitrógeno en cada uno de los cinco estados de oxidación de +1 a +5.
El Óxido de nitrógeno(I) (tambièn conocido como Óxido nitroso o protóxido de nitrógeno fue el primer anestésico sintético que se descubrió y el primer propulsor para aerosoles comerciales; sus propiedades beneficiosas contrastan con las de otros óxidos como el de nitrógeno(II) (también conocido como óxido nítrico) y el de nitrógeno(IV) que son contaminantes atmosféricos a concentraciones elevadas.

A 25º C y 1 atm el óxido nítrico es termodinámicamente inestable. A presiones elevadas, se descompone rápidamente en el intervalo entre 30 y 50 ºC, según la siguiente reacción en la que intervienen los tres óxidos de nitrógeno mencionados:

$$3\ NOb_{(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + NO_{2\,(g)}$$

a) Dibuje las estructuras de Lewis correspondientes a estos tres óxidos de nitrógeno.

b) Indique y justifique la geometría molecular del óxido nitroso y del dióxido de nitrógeno.

c) Indique y justifique el momento dipolar que presentan estos tres óxidos de nitrógeno.

d) Determine la K_p de la reacción a 25 ºC suponiendo un comportamiento ideal de la mezcla gaseosa.

e) Calcule la presión total, una vez alcanzado el equilibrio, después de introducir 1 mol de óxido nítrico en un reactor cerrado de 2 litros a 25 ºC.

f) Razone cualitativamente cómo influirían en la descomposición del óxido nítrico el volumen y temperatura del reactor del caso anterior.

g) Para esta reacción se encuentra experimentalmente que, en el intervalo de 0 a 1000 ºC, existe una relación lineal entre el log K_p y la inversa de la temperatura absoluta según la ecuación:

$\log K_p = m\,(1/T) + c$; donde m y c son constantes, siendo $m = -\Delta H^0/(2{,}303\ R)$, R la constante de los gases y ΔH^0 la variación de entalpía estándar de la reacción.
Calcule el valor de K_p a 800 ºC.

Datos:

Datos (a 25°C):	$NO_{(g)}$	$N_2O_{(g)}$	$NO_{2\,(g)}$
$\Delta H_f^0 (kJ\cdot mol^{-1})$	90,2	82,0	33,2
$S^0 (J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$	210,6	219,7	235,0

Suponga que los valores de ΔH_f^0 y de S^0 no varían con la temperatura.

R: $8{,}314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} = 0{,}082\ atm\ L\ K^{-1}\ mol^{-1}$
1 atm = $1{,}01325\cdot 10^2$ kPa

Problema 2

El ácido láctico es un ácido monocarboxílico alifático de masa molecular 90 constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno, con una función alcohol en su estructura y que presenta isomería Óptica. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y su nombre vulgar proviene de su existencia en la leche agria. En la década de 1920, Meyerhoff demostró que en la contracción de los músculos de los seres vivos para realizar un trabajo en condiciones anaerobias, se transforma el glucógeno en ácido láctico. Su determinación en los deportistas es de gran interés al existir una relación causal entre la acumulación del mismo y la fatiga de los músculos humanos.

Una muestra de 3,52 mg de ácido láctico se quemó en un tubo de combustión en presencia de una corriente de oxígeno seco. De los incrementos de peso en los tubos de adsorción se dedujo que se habían formado 5,15 mg de dióxido de carbono y 2,11 mg de agua.

a) Deduzca la fórmula molecular del ácido láctico.

b) Represente y nombre los isómeros Ópticos del ácido láctico.

c) Indique razonadamente la hibridación y los tipos de enlace que presentan cada uno de los átomos de carbono de la molécula del ácido láctico.

d) Si el ácido láctico se hace reaccionar con un compuesto **A** en medio anhidro se obtiene el lactato de alilo (lactato de 3-propenilo).

   Represente y nombre el compuesto **A**.
   Escriba y ajuste la reacción correspondiente. ¿De qué tipo de reacción se trata?.

e) Represente y nombre todos los isómeros del compuesto **A**.

f) En los hidroxiácidos, la presencia de grupos carboxilo e hidroxilo en la misma molécula puede dar lugar a la formación de Èsteres cíclicos intramoleculares (lactonas) e intermoleculares (lactidas) dependiendo de la posición de los grupos hidroxilo y carboxilo. En el caso del ácido láctico, se puede obtener un diÈster cíclico intermolecular por reacción de dos moléculas de ácido láctico entre sí.

   Escriba y ajuste la reacción correspondiente.

Masas atómicas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0

Problema 3

La mayoría de los nutrientes alimenticios básicos provienen directa o indirectamente de las plantas, siendo Éstas, por tanto, la fuente primaria de energía de todo el mundo animal. El ciclo alimenticio depende de la asimilación por las plantas de dióxido de carbono, agua, minerales y energía solar, y su posterior transformación en compuestos orgánicos. Las reacciones responsables de la transformación compleja de energía radiante en energía química son conocidas con el nombre de fotosíntesis, la cual es realizada por organismos fotosintéticos como las plantas superiores. Los pigmentos fotosintéticos, como la clorofila de las plantas verdes, absorben la energía solar que se emplea para sintetizar glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a partir de dióxido de carbono y agua, liberándose oxígeno como producto de la reacción.

a) La molécula de clorofila es un complejo de coordinación en la que un único átomo de magnesio está unido a un anillo tetrapirrólico de clorina. øCu·l es la masa molecular de una clorofila que contiene un 2,72% de magnesio?.

b) Escriba y ajuste la reacción de obtención de la glucosa que tiene lugar en la fotosíntesis de las plantas verdes.

c) Calcule la energía, en kJ, necesaria para la producción de 1 g de glucosa teniendo en cuenta que el rendimiento energético del proceso es de un 70%.

Los enfermos de diabetes sufren una alteración del metabolismo normal de la glucosa que les impide utilizarla como fuente principal de energía. Presentan, por tanto, unos niveles anormalmente elevados de glucosa en sus fluidos biológicos teniéndose que controlar frecuentemente la concentración de glucosa en sangre. Dicho control puede realizarse, de manera continua, mediante un biosensor miniaturizado implantado en la piel basado en la reacción enzimática siguiente en la que la glucosa se transforma en ácido glucónico:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O + O_2 \xrightarrow{\text{glucosaoxidasa}} C_6H_{12}O_7 + H_2O_2$$

El peróxido de hidrógeno formado se descompone en el ánodo de platino de una celda electrolítica en la que se mantiene un potencial constante de + 0,6 V, medido frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La intensidad de la corriente eléctrica que circula en la celda electrolítica es directamente proporcional a la concentración de glucosa presente.

d) Escriba y ajuste la semireacción que se produce en el ánodo de la celda electrolítica.

e) Calcule la cantidad de glucosa que reacciona en el biosensor si durante una hora la intensidad circulante en la celda electrolítica se mantuviera constante a 1,5 µA.

Datos:

Datos a 25 ^oC	$CO_{2\,(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$C_6H_{12}O_{6\,(s)}$
ΔH_f^0 (kJ∑mol^{-1})	-393,5	-285,5	-1274,4

Masas atómicas: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Mg = 24,3

1 Faraday = 96485 C

Problema 4

Los elementos alcalinotérreos están ampliamente distribuidos en la corteza terrestre formando grandes depósitos minerales como la dolomita, compuesta principalmente por carbonato de magnesio y carbonato de calcio. El análisis de los componentes minoritarios y mayoritarios de una muestra de dolomita implica un conjunto de etapas de disolución y precipitación selectivas. Para la determinación del calcio, una vez separada la sílice y los iones metálicos trivalentes, se procede a la precipitación de dicho ion como oxalato de calcio, pudiendo utilizar para ello una disolución de oxalato de sodio y ajustando adecuadamente el pH del medio. El oxalato de calcio se disuelve a continuación en un medio ácido fuerte de sulfùrico, y se valora la disolución final resultante con permanganato de potasio.

a) Calcue el pH de una disolución de oxalato de sodio 0,1 M

Determine la solubilidad, en mg L^{-1}, del oxalato de calcio en agua.

a) ¿Cuál debe ser el pH máximo de una disolución acuosa para poder disolver completamente 10 mg de oxalato de calcio en 1 litro de dicha disolución?

b) Un oxalato se valora, en un medio ácido fuerte de sulfúrico, con permanganato de potasio mediante una reacción de oxidación-reducción en la que se forma dióxido de carbono y manganeso(II).

Escriba y ajuste la reacción química.

e) Una muestra de 0,2342 g de dolomita se analiza siguiendo el procedimiento arriba indicado. En la valoración final se consumen 22,3 ml de una disolución de permanganato de potasio 0,0212 M

Calcule el contenido de calcio en la muestra, expresado como porcentaje de carbonato de calcio.

f) Una disolución, ajustada a pH=7, contiene Ca(II) 0,01 M y Mg(II) 0,01 M. Justifique si es posible precipitar el 99,9% del calcio sin que lo haga el magnesio, cuando se utiliza oxalato de amonio como agente precipitante (considere que el volumen total de la disolución no varía significativamente).

Datos:

En los apartados a), b) y c) puede despreciarse la concentración de la especie totalmente protonada del ácido oxálico dado que sus dos constantes de disociación ácida son suficientemente distintas.

Acido oxálico (etanodioico): $pK_{a1} = 1,3$; $pK_{a2} = 4,3$

Ion amonio: $pK_a = 9,2$

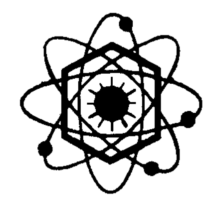
Oxalato de calcio: $pK_{ps} = 8,6$;

Oxalato de magnesio: $pK_{ps} = 4,1$

Masas atómicas: C = 12,0; O = 16,0; Na = 23,0; Mg =24,3; Ca = 40,1

XVI OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Zaragoza 9 - 12 de Mayo de 2003





Universidad de Zaragoza



Autores de los problemas:

Raul Berrojo Jario
M. Pilar García Clemente
Francisco L. Merchán Álvarez
José Sirvent Miquel

Problema 1

El hidrógeno se puede obtener por reacción de un metal activo con ácido clorhídrico. Para ello se tratan 327 g de cinc del 90% de pureza con una disolución de ácido clorhídrico del 40% de riqueza en peso y densidad 1,198 g/mL. Para estar seguros de la completa disolución del cinc, el ácido clorhídrico se utiliza en un 25% en exceso sobre el teóricamente necesario.

a) Escribir y ajustar la reacción que tiene lugar
b) Calcular el volumen de disolución de ácido clorhídrico que se ha utilizado y el que ha reaccionado con el cinc.

El hidrógeno obtenido en el proceso anterior se recoge en un recipiente indeformable, en el que previamente se ha hecho vacío, a 27°C y 684 mm de Hg.

c) Calcular el volumen del recipiente

En el mismo recipiente que contiene el hidrógeno se introducen 4,2 moles de selenio y se calienta la mezcla a 1000 K produciéndose el siguiente equilibrio:

$$Se(g) + H_2(g) \Leftrightarrow SeH_2(g)$$

cuya K_p = 5,0 a 1000 K.

d) Determinar las presiones parciales de los gases y la presión total del recipiente en el equilibrio.

DATOS:

Masas atómicas ($g \cdot mol^{-1}$): cinc = 65,4; cloro = 35,5; hidrógeno = 1,0.
R = 8,314 $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$.

Problema 2

El NH_3 se obtiene mediante el proceso de Haber-Bosch según la reacción:

$$1/2\ N_2(g) + 3/2 H_2(g) \Leftrightarrow NH_3(g) \quad \Delta H^o = -46{,}19\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

a) Completa el siguiente cuadro, indicando el efecto que producirán sobre el sistema los siguientes cambios: (Contesta en la Hoja de Respuestas)

Cambio	*Cantidad de N_2*	*Cantidad de H_2*	*Cantidad de NH_3*
Aumento de temperatura			
Aumento de presión			
Adición de N_2			
Adición de H_2O			
Adición de catalizador			

b) Si K_p = 656 a 723 K¿Cuál es el valor de K_c para la reacción a 723 K?.

c) ¿Aumentará o disminuirá el valor de K_p si la temperatura baja a 500 K?.

d) Calcula el valor de K_p a 723K, para la reacción :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \Leftrightarrow 2NH_3(g)$$

El nitrato de amonio es un sólido blanco cristalino, obtenido por reacción entre el NH_3(ac) y el HNO_3(ac) a temperatura ambiente, que se utiliza como fertilizante nitrogenado y explosivo. Se disuelven 2,00 g de nitrato de amonio en agua, enrasando en un matraz aforado de 500 mL.

e) Calcula la molaridad de la disolución.

f) Escribe la reacción que se produce.

g) Calcula el pH de la disolución.

En la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido, a 250-260 ºC, se obtiene agua y un gas incoloro, óxido de nitrógeno(I) (también llamado óxido de dinitrógeno u óxido nitroso), caracterizado por sus leves propiedades anestésicas.

h) Escribe y ajusta la reacción que tiene lugar.

i) Indica los estados de oxidación del nitrógeno de todos los compuestos que intervienen en la reacción.

DATOS:

Constante de basicidad: K_b (amoniaco) = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$

Masas atómicas ($g \cdot mol^{-1}$): nitrógeno= 14,0; oxígeno= 16,0; hidrógeno= 1,0

Problema 3

En una reciente actuación, el equipo de policía forense de la serie televisiva C.S.I., fue requerido para investigar y aclarar la muerte de una víctima presuntamente ahogada en alta mar durante un crucero vacacional. Entre las pruebas periciales realizadas al cadáver se le practicó un completo análisis de sangre que mostró la presencia de un compuesto **A** que normalmente suele estar ausente.

Mediante un análisis cualitativo se detectó que el compuesto contenía carbono e hidrógeno y dio pruebas negativas de halógenos, nitrógeno y azufre. Por razones de rapidez en la solución del caso no se llegó a realizar ensayo alguno para el oxígeno.

Por otra parte, en la determinación cuantitativa a partir de la combustión de 33 mg del compuesto se obtuvieron 63 mg de dióxido de carbono y 39,1 mg de agua.

a) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

La determinación de la masa molecular del compuesto por Espectrometría de Masas, indicó que la fórmula molecular es la misma que la empírica.

b) Escribir todos los isómeros del compuesto y nombrarlos, indicando el tipo de función orgánica que representan.

El compuesto **A** se sometió a los siguientes ensayos:

- Con sodio metálico reaccionó violentamente desprendiéndose un gas que en un futuro próximo será la alternativa energética al petróleo .
- Su oxidación con dicromato de potasio en medio ácido (H_2SO_4) lo transformó en otro compuesto, **B**, que es soluble en disolución de hidrógenocarbonato de sodio.
- La reacción, en medio ácido y calentando, de los compuestos **A** y **B** originó otro nuevo compuesto, **C**, que no posee propiedades ácidas ni básicas y cuya fórmula molecular es $C_4H_8O_2$.

c) Escribir las reacciones que tienen lugar en los tres ensayos anteriores e indicar cuál es la estructura del compuesto **A** de acuerdo con la interpretación de los procesos a los que ha sido sometido.

DATOS:

Masas atómicas ($g{\cdot}mol^{-1}$): carbono = 12,0; hidrógeno = 1,0; oxígeno = 16,0.

Problema 4

En la producción de gas de agua (mezcla de CO y H_2), un gas térmico industrial, se pasa vapor de agua a través de coque a elevada temperatura, produciéndose la siguiente reacción:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

a) ¿Cuál es la entalpía estándar de esta reacción? Indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica.
b) Determinar el cambio de entropía y el valor de la energía Gibbs estándar de la reacción a 298 K. Explicar si la reacción es espontánea o no, a esta temperatura.
c) Escribir las reacciones que tienen lugar en la combustión del gas de agua y calcular la energía que se desprende cuando se quema gas de agua, que contiene un mol de CO y otro de H_2, para dar CO_2 y agua líquida.
d) ¿Cuánto calor se desprende cuando se queman 100 litros de gas de agua (medidos a 1 atm de presión y 298 K)?

DATOS:

R = 0,082 atm.L.mol^{-1}K^{-1}.

Datos termodinámicos a 298 K

	$\Delta_f H^o$ (kJ·mol^{-1})	S^o (J·K^{-1}·mol^{-1})
C(s)	0	43,5
$H_2O(g)$	- 241,6	188,7
CO_2 (g)	- 393,7	213,6
CO(g)	-110,5	197,5
$H_2O(l)$	-285.8	69,91
$H_2(g)$	0	130,6

XVIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Luarca (Asturias) 15-18 de Abril de 2005




Asociación Nacional de Químicos de España




Ayuntamiento de Valdés


UNIVERSIDAD DE OVIEDO



INSTRUCCIONES

Sólo hay una respuesta correcta por cada pregunta.
Cada respuesta correcta se valorará con un punto y cada respuesta incorrecta restará 0,20 puntos.
La duración de la prueba será de 2 horas.
Conteste en la HOJA DE RESPUESTAS.

1. Cuando se calienta hasta sequedad una muestra de 15,0 g de sulfato de cobre hidratado, la masa resultante es de 9,59 g. El porcentaje de agua en el cristal hidratado, expresado con el número correcto de cifras significativas es:
A. 36,1 %
B. 36 %
C. 63,3 %
D. 63 %
E. 45 %

2. Una disolución acuosa de ácido sulfúrico del 34,5 % de riqueza en masa tiene una densidad de 1,26 g/mL. ¿Cuántos gramos de ácido sulfúrico se necesitan para obtener 3,22 L de esta disolución?
A. $1,20 \times 10^5$ g
B. 882 g
C. 135 g
D. $1,40 \times 10^3$ g
E. $1,4 \times 10^5$ g

3. Una disolución de anticongelante consiste en una mezcla de 39,0 % de etanol–61 % de agua, en volumen y tiene una densidad de 0,937 g/mL. ¿Cuál es el volumen de etanol, expresado en litros, presente en 1 kg de anticongelante?
A. 0,37 L
B. 0,94 L
C. 0,65 L
D. 0,42 L
E. 0,39 L

4. ¿Cuál es la notación adecuada para un ion que contiene 35 protones, 36 electrones y 45 neutrones?
A. $^{45}_{35}Br^{+1}$
B. $^{80}_{35}Br^{-1}$
C. $^{80}_{45}Br^{+1}$
D. $^{45}_{35}Br^{-1}$
E. $^{45}_{36}Br^{-1}$

5. La masa atómica del carbono natural es 12,011 uma y la masa del ^{13}C es 13,00335 uma. ¿Cuál es la abundancia relativa natural del ^{13}C?
A. 0,011 %
B. 0,91 %
C. 23 %
D. 1,1 %
E. 2,2 %

6. La combustión completa de una mezcla de 4,10 g que contiene solamente propano (C_3H_8) y pentano (C_5H_{12}) produjo 12,42 g de CO_2 y 6,35 g de H_2O. ¿Cuál es el porcentaje de propano, en masa, en esta muestra?
A. 4,50 %
B. 37,5 %
C. 50,0 %
D. 30,0 %
E. 80,0 %

7. Se calienta una barra de cobre de pureza electrolítica que pesa 3,178 g en una coriente de oxígeno hasta que se convierte en un óxido negro. El polvo negro resultante pesa 3,978 g. La fórmula de este óxido es:
A. CuO_2
B. Cu_2O_3
C. CuO_3
D. Cu_2O
E. CuO
Masas atómicas: O = 16; Cu = 63,5

8. Cuando la dureza del agua se debe al ion calcio, el proceso de "ablandamiento" puede representarse mediante la reacción:

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-} \leftrightarrows CaCO_3(s)$$

¿Cuál es la masa de carbonato sódico necesaria para eliminar prácticamente todo el ion calcio presente en 750 mL de una disolución que contiene 86 mg de Ca^{2+} por litro?
A. 171 mg
B. 65 mg
C. 57 mg
D. 41 mg
E. 35 mg
Masas atómicas: C = 12; Ca = 40; Na = 23

9. ¿Qué masa de $MgCl_2$, expresada en gramos, debe añadirse a 250 mL de una disolución de $MgCl_2$ 0,25 M para obtener una nueva disolución 0,40 M?
A. 9,5 g
B. 6,0 g
C. 2,2 g
D. 3,6 g
E. 19 g
Masas atómicas: Mg = 24,3; Cl =35,5

10. ¿Cuál de las siguientes reacciones es una reacción de desproporción?
A. $Br_2 + H_2O \rightarrow HOBr + Br^- + H^+$
B. $S + SO_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2H^+$
C. $HOCl + OH^- \rightarrow H_2O + OCl^-$
D. $3S^{2-} + 2CrO_4^{2-} + 8H_2O \rightarrow 3S + 2Cr(OH)_3 + 10OH^-$
E. $HF \rightarrow H^+ + F^-$

11. ¿Cuál de las siguientes disoluciones es peor conductor eléctrico?
A. K_2SO_4 0,5 M
B. $CaCl_2$ o,5 M
C. HF 0,5 M
D. CH_3OH 0,5 M
E. NH_3 0,5 M

12. Se disolvió una muestra de óxido de magnesio en 50,0 mL de ácido clorhídrico 0,183 M y el exceso de ácido se valoró con feno1ftaleína hasta el punto final, con 13,4 mL de hidróxido sódico 0,105 M. ¿Cuál es la masa de la muestra de óxido de magnesio?
A. 209 mg
B. 184 mg
C. 156 mg
D. 104 mg
E. 77,8 mg
Masa atómica: Mg = 24,3

13. Complete la ecuación química e indique si se forma un precipitado.

$$Na^+ + Cl^- + NO_3^- + K^+ \rightarrow$$

A. $NaCl(s) + NO_3^- + K^+$
B. $NaNO_3(s) + K^+ + Cl^-$
C. $KCl(s) + Na^+ + NO_3^-$
D. $KNO_3(s) + Na^+ + Cl^-$
E. No hay reacción.

14. A 27 ºC y 750 Torr, dos muestras de gas metano (CH_4) y oxígeno, de 16 g cada una, tendrán las mismas:
A. Velocidades moleculares medias.
B. Energías cinéticas moleculares medias.
C. Número de partículas gaseosas.
D. Volúmenes gaseosos.
E. Velocidades de efusión medias.

15. Calcule la velocidad cuadrática media, en m/s, para las moléculas de $H_2(g)$ a 30 ºC.
A. $6,09 \times 10^2$ m/s
B. $5,26 \times 10^3$ m/s
C. $6,13 \times 10^1$ m/s
D. $1,94 \times 10^3$ m/s
E. $2,74 \times 10^3$ m/s
R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}

16. ¿Cuál es la razón de las velocidades de difusión del Cl_2 y O_2?. Razón $Cl_2 : O_2$
A. 0,45
B. 069
C. 0,47
D. 1,5
E. 0,67

17. La combustión de 90,0 g de ácido oxálico $C_2H_2O_4(s)$, en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica es 4,60 kJ/ºC, produce un aumento de la temperatura desde 25,0 ºC hasta 79,6 ºC. El calor de combustión del ácido oxálico es:
A. −21,2 kJ/mol
B. −54,6 kJ/mol
C. −126 kJ/mol
D. −211 kJ/mol
E. −251 kJ/mol

18. A partir de los siguientes valores de entalpías estándar de reacción:

$2NOCl(g) \rightarrow 2NO(g) + Cl_2$ $\Delta H^o = +75,56$ kJ
$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ $\Delta H^o = -113,05$ kJ
$2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$ $\Delta H^o = -58,03$ kJ

Calcule ΔH^o de la reacción: $N_2O_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g) + O_2(g)$, expresada en kJ.
A. +246,65
B. –95,52
C. –246,65
D. +95,52
E. Ninguno de estos valores.

19. La entalpía estándar de formación del agua líquida es –285,8 kJ/mol. ¿Cuál es la energía necesaria expresada como cambio de entalpía estándar, para producir 3,5 L de oxígeno gas, medidos a 22,5 ºC y 0,60 atm, por electrólisis del agua?
A. 24,8 kJ
B. 49,5 kJ
C. 58,0 kJ
D. 89,3 kJ
E. 138 kJ
Dato: R = 0,082 atm L/K mol

20. Una señal de televisión tiene una longitud de onda de 10,0 km. ¿Cuál es su frecuencia en kiloherzios?
A. 30,0
B. $3,00 \times 10^4$
C. $3,00 \times 10^7$
D. $3,33 \times 10^{-7}$
E. $3,33 \times 10^{-2}$
Velocidad de la luz = $2,9979 \times 10^8$ m/s

21. Un detector de radiación expuesto a la luz solar detecta la energía recibida por segundo en una determinada área. Si este detector tiene una lectura de 0,430 cal cm^{-2} min^{-1}, ¿cuántos fotones de luz solar están incidiendo por cada cm^2 en un minuto? Suponga que la longitud de onda media de la luz solar es 470 nm. Datos: 4,184 J = 1 cal; h = $6,6262 \times 10^{-34}$ J s
A. $2,02 \times 10^7$
B. $8,46 \times 10^7$
C. $4,26 \times 10^{18}$
D. $1,02 \times 10^{27}$
E. $4,25 \times 10^{27}$

22. La carga nuclear efectiva del sodio es:
A. <11, >10
B. <10, >9
C. <2, >1
D. <1, >0
E. 0

23. ¿Cuál de las siguientes configuraciones electrónicas representa la del estado fundamental del Fe(III), sabiendo que Z(Fe) = 26?
A. [Ar] $3d^5$
B. [Ar] $4s^2$ $3d^3$
C. [Ar] $4s^1$ $3d^4$
D. [Ar] $4s^2$ $4p^3$
E. [Ar] $4p^5$

24. ¿Cuál de las siguientes especies isoelectrónicas tiene mayor radio?
A. Ne
B. F^-
C. Mg^{2+}
D. Na^+
E. O^{2-}

25. A partir de las energías de enlace, C=O (707), O=O (498), H–O (464) y C–H (414) en kJ/mol, calcule ΔH^o (kJ/mol) para la siguiente reacción: $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$

A. +618
B. +259
C. –519
D. –618
E. –259

26. ¿Cuál de los siguientes compuestos se representa por un conjunto de estructuras resonantes?

A. NaCl
B. $Ca(OH)_2$
C. CH_4
D. I_2
E. SO_2

27. Una muestra de 0,90 g de agua líquida se introduce en un matraz de 2,00 L previamente evacuado, después se cierra y se calienta hasta 37 ºC. ¿Qué porcentaje de agua, en masa, permanece en fase líquida? La presión de vapor del agua a 37 ºC es 48,2 Torr.

A. 10 %
B. 18 %
C. 82 %
D. 90 %
E. 0 %

28. Un líquido tiene un calor de vaporización molar de 22,7 kJ/mol y su punto de ebullición normal es 459 K. ¿Cuál es la presión de vapor, en mmHg, a 70 ºC? Dato: R = 8,314 J/K mol

A. 102
B. 7,48
C. 56,8
D. 742
E. 580

29. En una reacción de segundo orden se puede afirmar:

a. La suma de los exponentes en la ley de velocidad es igual a dos.
b. Al menos uno de los exponentes en la ley de velocidad es igual a dos.
c. La vida media no es constante.
d. La vida media es constante.
e. La constante k puede expresarse en $M^{-2}\ s^{-1}$ o $M^{-2}\ min^{-1}$

A. a y d
B. b y d
C. a, c y e
D. a y c
E. b y c

30. La reacción: $A + B \rightarrow C + D$ es de segundo orden en A y de orden cero en B, y el valor de k es 0,012 $M^{-1}\ min^{-1}$. ¿Cuál es la velocidad de esta reacción cuando [A] = 0,125 M y [B] = 0,435 M?

A. 5×10^{-4} M min^{-1}
B. $3,4 \times 10^{-3}$ M min^{-1}
C. 1,3 M min^{-1}
D. $1,9 \times 10^{-4}$ M min^{-1}
E. $1,5 \times 10^{-3}$ M min^{-1}

31. Para la siguiente reacción:

$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2NO_2(g)$, el valor de Kc = 5,8 × 10^{-3}

Si la concentración inicial de $N_2O_4(g)$ = 0,040 M y la concentración inicial de $NO_2(g)$ es 0 M, ¿cuál es la concentración de equilibrio de $N_2O_4(g)$?

A. 1,7 × 10^{-2} M
B. 3,3 × 10^{-2} M
C. 9,4 × 10^{-3} M
D. 1,2 × 10^{-4} M
E. 2,3 × 10^{-4} M

32. Considere la siguiente reacción química en equilibrio:

$2Cl_2(g) + 2H_2O(g) \leftrightarrows 4HCl(g) + O_2(g)$

Este equilibrio puede desplazarse hacia la derecha por:

A. Eliminación de $H_2O(g)$ de la mezcla.
B. Adición de más $O_2(g)$ a la mezcla.
C. Adición de Ne(g) a la mezcla.
D. Disminución del volumen de la mezcla.
E. Aumento del volumen de la mezcla.

33. El ácido hipocloroso (HOCl) tiene una constante de ionización de 3,2 × 10^{-8}. ¿Cuál es el porcentaje de ionización en disoluciones 1,0 M y 0,10 M, respectivamente?

A. 0,018 % y 0,056 %
B. 0,032 % y 0,0032 %
C. 0,56 % y 0,18 %
D. 0,56 % en ambas.
E. 0,32 % en ambas.

34. ¿En cuál de los siguientes casos el agua actúa como una base de Lewis pero no como una base según la definición de Brönsted-Lowry?

A. $H_2O(l) + HF(g) \rightarrow H_3O^+(aq) + F^-(aq)$
B. $H_2O(l) + CN^-(aq) \rightarrow OH^-(aq) + HCN(aq)$
C. $H_2O(l) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(H_2O)^{2+}(aq)$
D. $H_2O(l) + PO_4^{3-}(aq) \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2PO_4^-(aq)$
E. $H_2O(l)$ [electrólisis] $\rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

35. Se preparan 500 mL de disolución reguladora disolviendo 2,16 g de benzoato sódico ($NaC_6H_5CO_2$) en el volumen suficiente de ácido benzoico 0,033 M. K_a para el ácido benzoico es 6,3 × 10^{-5}

El pH es:

A. 4,16
B. 4,37
C. 4,64
D. 5,77
E. 6,30

Masa atómica: Na = 23

36. En la valoración de $NaHCO_3(aq)$ con NaOH(aq), indique si la disolución en el punto de equivalencia es ácida, básica o neutra y porqué.

A. Básica por el exceso de OH^-
B. Ácida por la hidrólisis del ion HCO_3^-
C. Ácida por la hidrólisis del Na^+
D. Neutra porque se forma una sal de ácido fuerte y base fuerte.
E. Básica por la hidrólisis del CO_3^{2-}

37. El producto de solubilidad del hidróxido de hierro (III) a 22 ºC es $6{,}0 \times 10^{-38}$. ¿Qué masa de este compuesto se disolverá en 100 mL de hidróxido de sodio 0,20 M, suponiendo que no hay formación de complejos?
A. 6×10^{-39} g
B. 7×10^{-37} g
C. 8×10^{-35} g
D. 9×10^{-35} g
E. 1×10^{-30} g
Masa atómica: Fe = 55,8

38. Calcule la temperatura a la que la K_{eq} para una reacción es $1{,}04 \times 10^{3}$ y los valores de $\Delta H^o = -83{,}2$ kJ/mol y $\Delta S^o = -246$ J/mol K
A. 0,274 K
B. 307 K
C. 0,307 K
D. 274 K
E. No puede determinarse sin ΔG^o

39. La reacción neta en una celda voltaica con Eº = +0,726 V es:

$$2Fe^{3+}(aq) + 3Zn(s) \leftrightarrows 2Fe(s) + 3Zn^{2+}(aq)$$

El valor de ΔG^o para esta reacción es:
A. –210 kJ
B. –140 kJ
C. –700 kJ
D. –463 kJ
E. –420 kJ
Dato: F = 96485 C

40. Dos celdas que contienen disoluciones de $AgNO_3$ y $CuSO_4$, respectivamente, se conectan en serie y se electrolizan. El cátodo en la celda de $AgNO_3$ aumentó su peso en 1,078 g. Cuánto aumentó el cátodo en la otra celda?
A. 0,127 g
B. 0,6354 g
C. 3,177 g
D. 0,318 g
E. Ninguno de estos valores.
Masa atómica: Ag = 107,8; Cu = 63,5

41. ¿Cuál es el valor del potencial, *E*, de la siguiente célula?

$$Pt/Sn^{2+}\ (0{,}233\ M),\ Sn^{4+}\ (1{,}05\ M)\ //\ Ag^{+}(2{,}22 \times 10^{-2}\ M)\ /Ag$$

A. 0,763 V
B. 0,529 V
C. 0,412 V
D. 0,680 V
E. 0,578 V
$E^o(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0{,}154$ V; $E^o(Ag^{+}/Ag) = 0{,}799$ V

42. Una disolución blanqueadora puede prepararse haciendo burbujear cloro gas a través de una disolución de hidróxido de sodio:

$$Cl_2(g) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Cl^{-}(aq) + OCl^{-}(aq) + H_2O(l)$$

El cloro necesario puede obtenerse por electrólisis de cloruro sódico fundido. ¿Qué volumen de disolución de hipoclorito 0,30 M podría prepararse a partir del cloro obtenido por electrólisis si se utiliza una corriente de 3,0 amperios durante 25 minutos?
A. 78 mL
B. 63 mL
C. 40 mL
D. 31 mL
E. 26 mL

Masas atómicas: Na = 23; Cl = 35,5

43. De las siguientes proposiciones, referentes a los elementos del grupo de los halógenos, se puede afirmar que:
A. Tienen energías de ionización relativamente pequeñas.
B. Sus puntos de fusión son muy bajos y aumentan de forma regular al descender en el grupo.
C. Todos los halógenos pueden formar compuestos en los que actúan con números de oxidación: −1. +1, +3, +5, +7
D. Todos los halógenos se comportan como oxidantes muy fuertes.
E. Todos los halógenos se comportan como reductores muy fuertes.

44. De las siguientes proposiciones, referentes al grupo de los metales alcalinotérreos, se puede afirmar que:
A. Todos forman con facilidad cationes de carga variada, M^{+}, M^{2+}, M^{3+}, que existen en disolución acuosa de muchos compuestos iónicos.
B. Los iones Mg^{2+} tienen un gran poder reductor que se utiliza es la protección catódica del hierro.
C. El berilio es el que tiene mayor facilidad para formar cationes M^{2+}.
D. Los potenciales normales de reducción son grandes y negativos por lo que se comportan como agentes reductores.
E. Todos reaccionan violentamente con el agua a temperatura ordinaria.

45. ¿Cuántos isómeros estructurales diferentes tiene el compuesto diclorobutano?
A. 6
B. 9
C. 4
D. 5
E. Ninguno de estos.

XVIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Luarca (Asturias) 15-18 de Abril de 2005










Problema 1

El ácido láctico es un ácido monocarboxílico alifático constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno, con una función alcohol en su estructura y que presenta isomería óptica. Al quemar completamente 8 g del mencionado ácido se producen 11,7 g de dióxido de carbono y 4,8 g de agua. Si la misma cantidad de ácido se vaporiza a 150 ºC en un recipiente de 300 ml, en el que se ha hecho el vacío, la presión ejercida es de 7810 mmHg.

a) Calcular las fórmulas empírica y molecular del ácido láctico **(1,5 puntos)**.
b) Ajustar la reacción de combustión **(1 puntos)**.
c) Escribir su fórmula estructural desarrollada **(1 puntos)**.
d) Indicar razonadamente la hibridación y los tipos de enlace (σ y π) que se presentan en cada uno de los átomos de carbono **(3 puntos)**.
e) Calcular el grado de disociación α **(2 puntos)** y el valor de la constante de disociación **(1,5 puntos)** cuando se disuelven 0,6257 g ácido láctico (sólido puro) hasta un volumen total de disolución de 100 ml. Como dato adicional se utiliza un pH-metro que da una lectura de pH= 2,14.

Datos
masas atómicas: H= 1; C= 12, O= 16
R= 0,082 atm.l/K.mol

SOLUCIÓN:
a) ácido láctico (CHO) $+ O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
8 g — 11,7 g — 4,8 g

$$11{,}7\text{g } CO_2 \text{ x } \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44\text{g } CO_2} \text{ x } \frac{1\text{at - g C}}{1 \text{ mol } CO_2} = 0{,}266 \text{ at - g C x } \frac{12 \text{ g}}{1 \text{ at - g C}} = 3{,}192 \text{ g C}$$

en la molécula inicial

¡Error! Vínculo no válido. Todo el "C" del ácido láctico se transforma en "CO_2"

$$4{,}8 g\ H_2O \times \frac{1\ mol\ H_2O}{18 g\ H_2O} \times \frac{2\ at\text{-}g\ H}{1\ mol\ H_2O} = 0{,}533\ \ at\text{-}g\ H \times \frac{1 g}{1\ at\text{-}g\ H} = 0{,}533\ g\ H$$

en la molécula inicial

¡Error! Vínculo no válido. Todo el "H" del ácido láctico se transforma en "H_2O"

3,192 g + 0,533 g = 3,725 g del ácido láctico que se corresponden a los át. de "C" e "H"

Entonces los correspondientes al "O"

$$8\ g - 3{,}725\ g = 4{,}275\ g \times \frac{1 at - g\ O}{16\ g} = 0{,}267\ at\text{-}g\ O$$

- <u>Fórmula empírica</u>

¡Error! Vínculo no válido.

$$H : \frac{0{,}533}{0{,}266} = 2{,}004$$

¡Error! Vínculo no válido.

$\Rightarrow$ $(CH_2O)x$

- <u>Fórmula molecular</u>

8 g ác. Láctico; T= 150 ºC + 273 = 423 K

V = 300 mL = 0,3 L

$$P = 7810\ mm\ Hg \times \frac{1\ at}{760\ mm\ Hg} = 10{,}276\ atm$$

$$PV = nRT; \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{10{,}276\ atm \times 0{,}3\ L}{0{,}082 \frac{atm.L}{mol.K} \times 423\ K} = 0{,}089\ mol$$

Es decir: 8 g ác. láctico — 0,089 mol

y — 1 mol

y = 90 g/mol

$(CH_2O)n$ (1 x 12 + 2x1 + 1x16)n = 90; 30 n = 90; n= 90/30 = 3

$(CH_2O)_3 \Rightarrow$ $C_3H_6O_3$ <u>fórmula molecular</u>

b) Ajuste combustión

$C_3H_6O + 3\ O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$

c)

```
         H    O-H
         |     |
    H – C – C – C – O - H
         |     |    ||
         H     H   O
```

Si presenta actividad óptica el –OH sólo puede estar en ese carbono

d)

Hibridación	Tipo de enlace	
C de metilo sp^3	C metilo:	3 σ con H
		1 σ con C
C del hidroxilo sp^3	C del hidroxilo:	2 σ con C
		1 σ con O
		1 σ con H
C del ácido sp^2	C del ácido:	1 σcon C
		2 σcon O
		1 p con O

e) a =? Kd =?

0,6257 g ac. láctico/100 mL; pH = 2,14

$$CH_3CHOHCO_2H + H_2O \leftrightarrows CH_3CHOHCO_2^- + H_3O^+$$

C(1-a) Ca Ca

$$Kd = \frac{[CH_3CHOHCO_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CHOHCO_2H]} = \frac{Ca \text{ x } Ca}{C(1-a)} = \frac{Ca^2}{1-a}$$

$$C = \frac{0{,}6257 \text{ g ac.láctico x } \dfrac{1 \text{ mol ác}}{90 \text{ g ác}}}{100 \text{ x}10^{-3} \text{ ml disolución}}; \quad C = 6{,}92\text{x}10^{-2}$$

$pH = -\log[H_3O^+] = 2,14$; $[H_3O^+] = 10^{-2,14} = C.a = 6,92.10^{-2}\ a$

$$a = \frac{10^{-2,14}}{6,92.10^{-2}} = \frac{7,24.10^{-3}}{6,92.10^{-2}} = 0,105$$

$$Kd = \frac{6,92.10^{-2}\ x\ 0,105^2}{1-0,105} = \frac{7,58.10^{-4}}{0,895} = 8,47.10^{-4}$$

Problema 2

El $NaIO_3$ puede utilizarse para obtener yodo en un proceso en dos etapas en medio ácido:

$$IO_3^-{}_{(aq)} + HSO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow I^-{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \quad [1]$$
$$I^-{}_{(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow I_2{}_{(s)} + H_2O_{(l)} \quad [2]$$

Una muestra de 10 mL de disolución de $NaIO_3$ cuya densidad es 10 g/L se trata con una cantidad estequiométrica de $NaHSO_3{}_{(s)}$. A continuación se añade a la mezcla de la reacción anterior otra cantidad estequiométrica de $NaIO_3{}_{(aq)}$ para producir la segunda reacción. Se pide:

a) Ajustar las dos reacciones redox. *(2 puntos)*
b) El potencial estándar de la reacción [2] indicando qué especie se reduce y cuál se oxida. *(2 puntos)*
c) La masa de $NaHSO_3{}_{(s)}$ que hace falta añadir en la primera etapa. *(1 punto)*
d) El volumen de disolución de $NaIO_3$ que es necesario añadir en la segunda etapa. *(1 punto)*
e) Razonar si en la segunda reacción la entropía aumenta o disminuye. *(1 punto)*
f) Calcular ΔGº de la reacción [2] indicando el significado de esta variable. *(2 puntos)*
g) Calcuar ΔGºf de la especie IO_3^- en KJ/mol. *(1 punto)*

<u>Datos:</u>
Masas moleculares: H = 1, O = 16, Na = 23, S = 32, I = 127.
$Eº(IO_3^-/I_2) = 1,2$ V; $Eº(I_2/I^-) = 0,535$ V.
F = 96500 C/mol.
ΔGºf $I^-{}_{(aq)}$ = -51,57 kJ/mol; ΔGºf $H_2O_{(l)}$ = -237,1 kJ/mol.

<u>SOLUCIÓN</u>

a) $IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O$
x3) $HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 3H^+$
$\boxed{IO_3^- + 3HSO_3^- \rightarrow I^- + 3SO_4^{2-} + 3H^+}$ *(1 punto)*
X5) $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$
$2IO_3^- + 12H^+ + 10\ e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$
$\boxed{10I^- + 2IO_3^- + 12H^+ \rightarrow 6I_2 + 6H_2O}$ *(1 punto)*

b) $Eº = Eº_{cátodo} – Eº_{ánodo} = 1,2 – 0,535 = 0,665$ V *(1 punto)*

El yodato se reduce y el yoduro se oxida. *(1punto)*

c)

$$0{,}010\ \text{L NaIO}_3 \times \frac{10\ \text{g NaIO}_3}{1\text{L}} \times \frac{1\,\text{mol NaIO}_3}{198\ \text{g NaIO}_3} \times \frac{3\,\text{mol NaHSO}_3}{1\,\text{mol NaIO}_3} \times \frac{104\ \text{g NaHSO}_3}{1\,\text{mol NaHSO}_3} = 0{,}16\ \text{g NaHSO}_3$$

(1 punto)

d)

$$0{,}010\ \text{L NaIO}_3 \times \frac{10\ \text{g NaIO}_3}{1\text{L}} \times \frac{1\,\text{mol NaIO}_3}{198\ \text{g NaIO}_3} \times \frac{1\,\text{mol I}^-}{1\,\text{mol NaIO}_3} \times \frac{2\ \text{mol NaIO}_3}{10\ \text{mol I}^-} \times \frac{198\ \text{g NaIO}_3}{1\text{mol NaIO}_3} \times \frac{1000\ \text{mL}}{10\ \text{g NaIO}_3} =$$

(1 punto)

e) La entropía disminuye ya que se produce una especie sólida. *(1 punto)*

f) $\Delta G^o = -nFE^o = -10$ mol x 96500 C/mol x 0,665 V = 641725 J = 641,7 kJ *(2 punto)*

g) $\Delta G^o = \Delta G^o f\ H_2O_{(l)} - (\Delta G^o f\ I^-_{(aq)} + \Delta G^o f\ IO_3^-{}_{(aq)})$
641,7 kJ = 6 mol x (-237,1 kJ/mol) – 10 mol x (-51,57 kJ/mol) – 2 mol x $\Delta G^o f\ IO_3^-{}_{(aq)}$
$\Delta G^o f\ IO_3^-{}_{(aq)}$ = -774,3 kJ/mol *(1 punto)*

PROBLEMA 3º

El SO_3 (g) se disocia a 127ºC mediante un proceso endotérmico, en SO_2 (g) y O_2 (g), estableciéndose un equilibrio. En un recipiente de 20 litros a 127ºC se introducen 4 moles de SO_3 produciéndose una disociación del 30%. Se pide:

a) Las concentraciones molares de cada gas en el equilibrio *(1 puntos)*.
b) La presión total y parcial de cada gas *(1,5 puntos)*.
c) Las constantes K_C y K_P a 127ºC *(1 punto)*.
d) Si estando la mezcla en equilibrio se reduce el volumen del sistema hasta un tercio de su valor inicial (sin que resulte afectada la temperatura), ¿ Qué concentración le corresponderá a cada una de las especies en el nuevo equilibrio ¿ *(1 punto)*
e) Razonar que condición debe cumplir la temperatura para que la reacción de disociación tenga lugar de forma espontánea *(2,5 puntos)*.
f) Deducir el orden de reacción a partir de los siguientes datos *(2 puntos)*:
   - Si la concentración de SO_3 aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de SO_2 y O_2) la velocidad de reacción disminuye a la mitad.
   - Si la concentración de SO_2 aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de SO_3 y O_2) la velocidad de reacción aumenta cuatro veces.
   - Si la concentración de O_2 aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de SO_3 y SO_2) la velocidad de reacción no cambia.

g) Dibuje las estructuras de Lewis de los oxidos de azufre, indicando y justificando la geometría molecular de cada uno de ellos. (*1 punto*)

Datos.
R = 0,082 atm.L.mol^{-1}.K^{-1}

SOLUCIÓN

a) $[SO_3] = \frac{4 \text{ mol } SO_3 \times 0{,}70}{20 \text{ L}} = 0{,}14 \text{ M}$ *(0,5 puntos)*

$[SO_2] = \frac{4 \text{ mol } SO_2 \times 0{,}30}{20 \text{ L}} = 0{,}06 \text{ M}$ *(0,5 puntos)*

$[O_2] = \frac{4 \text{ mol } SO_3 \times 0{,}30 \times 0{,}5}{20 \text{ L}} = 0{,}03 \text{ M}$ *(0,5 puntos)*

b) $PV = nRT$

$P \times 20L = (2{,}8 + 1{,}2 + 0{,}6)mol \times 0{,}082 atm.L.mol^{-1}.K^{-1}(127 + 273)K$

P = 7,54 atm *(0,5 puntos)*

$?_{SO_3} = \frac{2{,}8}{2{,}8 + 1{,}2 + 0{,}6} = 0{,}61 \Rightarrow P_{SO_3} = 0{,}61 \times 7{,}54 \text{ atm} = 4{,}59 \text{ atm}$ *(0,5 puntos)*

$?_{SO_2} = \frac{1{,}2}{2{,}8 + 1{,}2 + 0{,}6} = 0{,}26 \Rightarrow P_{SO_2} = 0{,}26 \times 7{,}54 \text{ atm} = 1{,}97 \text{ atm}$ *(0,5 puntos)*

$?_{O_2} = \frac{0{,}6}{2{,}8 + 1{,}2 + 0{,}6} = 0{,}13 \Rightarrow P_{O_2} = 0{,}13 \times 7{,}54 \text{ atm} = 0{,}98 \text{ atm}$ *(0,5 puntos)*

c) $2SO_3$. $2SO_2 + O_2$

$K_C = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{(0{,}06)^2 0{,}03}{(0{,}14)^2} = 5{,}51 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ *(0,5 puntos)*

$K_P = \frac{P^2_{SO_2} P_{O_2}}{P^2_{SO_3}} = \frac{(1{,}97)^2 0{,}98}{(4{,}59)^2} = 0{,}18 \text{ atm}$ *(0,5 puntos)*

d) $?G = ?H - T?S$

La reacción de disociación será espontánea cuando ΔG sea negativo. *(0,5 puntos)* Como la reacción es endotérmica $\Delta H>0$. *(0,5 puntos)* Además como el número de moles gaseosos aumenta ($\Delta n>0$) la entropía del sistema aumenta y por lo tanto $\Delta S>0$. *(0,5 puntos)* Luego para que el proceso sea espontáneo:

$?H - T?S < 0$

Despejando T y teniendo en cuenta el signo de la variación de entalpía y entropía:

$T?S > ?H \Rightarrow T > \frac{?H}{?S}$ *(1 punto)*

e) $v = K[SO_3]^x[SO_2]^y[O_2]^z$

Primer caso:

$\left.\begin{array}{r} v = K'[SO_3]^x \\ 0{,}5v = K'(4[SO_3])^x \end{array}\right\} \Rightarrow x = -0{,}5$ *(1 punto)*

Segundo caso:

$\left.\begin{array}{r} v = K'[SO_2]^y \\ 4v = K'(4[SO_2])^y \end{array}\right\} \Rightarrow y = 1$ *(0,5 puntos)*

Tercer caso:

$\left.\begin{array}{r} v = K'[O_2]^z \\ v = K'(4[O_2])^z \end{array}\right\} \Rightarrow z = 0$ *(0,5 puntos)*

Luego:

$v = K[SO_3]^{-0{,}5}[SO_2]$

y el orden de reacción es 0,5. *(1 punto)*

Problema 4

En 1959 el bioquímico español Severo Ochoa (1905-1993), recibió el premio Nobel de Fisiología y Medicina por su contribución al desciframiento del código genético.

A. El código genético se puede equiparar a un diccionario molecular que establece una equivalencia entre los nucleótidos del ARN y los aminoácidos que componen las proteínas. Es un código universal que está organizado en tripletes o codones, de forma que cada aminoácido está codificado por tres nucleótidos. Teniendo en cuenta que existen 4 nucleótidos diferentes (adenina, A; citosina, C; guanina, G y uracilo, U) y que su combinación en grupos de 3 genera 64 tripletes diferentes que codifican 20 aminoácidos, el código genético está degenerado: un mismo aminoácido puede estar codificado por más de un triplete.

   Supongamos que en un planeta de nuestra galaxia se han encontrado proteínas que contienen 216 aminoácidos diferentes, que los ácidos nucleicos están formados por 5 nucleótidos diferentes y que el código genético está organizado en tripletes. ¿Bastará con 5 nucleótidos diferentes para codificar los 216 aminoácidos?

B. Severo Ochoa descubrió el enzima ARN polimerasa (llamada inicialmente polinucleótido fosforilasa), que cataliza la síntesis de ARN, molécula intermediaria entre el ADN y las proteínas.

   Dado el siguiente fragmento de ADN:

   3’ TACGATAATGGCCCTTTTATC 5’
   5’ ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3’

   b1) Deducir la secuencia de ribonucleótidos del ARN mensajero (ARNm) que se obtiene de cada una de las hebras de ADN, teniendo en cuenta que la síntesis de ARNm se produce en la dirección 5’→3’ y que el apareamiento de bases es A→U, T→A y C↔G.

   b2) A partir de las secuencias de ARNm obtenidas en el apartado anterior y utilizando el código genético, escribir la secuencia de aminoácidos de los polipéptidos que se obtienen, teniendo en cuenta que el proceso de traducción se produce en la dirección 5’→3’, que al extremo 5’ le corresponde el extremo amino terminal ($-NH_2$) y al 3’, el carboxi terminal (-COOH).

   b3) En la síntesis del ARNm, una de las hebras de ADN actúa como molde y se transcribe (hebra codificadora), mientras que la otra actúa como hebra estabilizadora. Sabiendo que la secuencia de ADN propuesta se traduce a un polipéptido de 6 aminoácidos, escribir el polipéptido correcto e indicar cuál es la hebra de ADN que se transcribe

Código genético

Primera base	Segunda base	Tercera base			
		U	**C**	**A**	**G**
U	**U**	Phe	Phe	Leu	Leu
	C	Ser	Ser	Ser	Ser
	A	Tyr	Tyr	STOP	STOP
	G	Cys	Cys	STOP	Trp
C	**U**	Leu	Leu	Leu	Leu
	C	Pro	Pro	Pro	Pro
	A	His	His	Gln	Gln
	G	Arg	Arg	Arg	Arg
A	**U**	Ile	Ile	Ile	Met
	C	Thr	Thr	Thr	Thr
	A	Asn	Asn	Lys	Lys
	G	Ser	Ser	Arg	Arg
G	**U**	Val	Val	Val	Val
	C	Ala	Ala	Ala	Ala
	A	Asp	Asp	Glu	Glu
	G	Gly	Gly	Gly	Gly

Codón iniciación: AUG
Codones finalización: UAA, UAG, UGA
Códigos aminoácidos:
Phe: fenilalanina; Leu: leucina; Ser: serina; Tyr: tirosina; Cys: cisteína; Trp: triptófano; Pro: prolina; His: histidina; Gln: glutamina; Arg: arginina; Ile: isoleucina; Met: metionina; Thr: treonina; Asn: asparragina; Lys: lisina; Val: valina; Ala: alanina; Asp: aspartato; Glu: glutamato; Gly: glicina

Solución

A. Existen 5 nucleótidos diferentes y el código genético está organizado en tripletes, por lo que 3 nucleótidos codifican un aminoácido. Por tanto, tendríamos $5^3 = 125$ tripletes diferentes. Si tenemos 216 aminoácidos diferentes, el número de tripletes es inferior al de aminoácidos, por lo que con 5 nucleótidos no podríamos codificar los 216 aminoácidos.

B. b1)

ARNm 5' AUGCUAUUACCGGGAAAAUAG 3'

Ý

3' TACGATAATGGCCCTTTTATC 5'
5' ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3'

ß

ARNm 3' UACGAUAAUGGCCCUUUUAUC 5'

b2)

ARNm 5' AUGCUAUUACCGGGAAAAUAG 3'

ß

Polipéptido NH_2- Met – Leu – Leu – Pro – Gly – Lys - COOH

ARNm 3' UACGAUAAUGGCCCUUUUAUC 5'

ß

Polipéptido COOH - Arg – Ser – Phe – Leu – NH_2

b3)

El polipéptido correcto es.

NH_2- Met – Leu – Leu – Pro – Gly – Lys – COOH

Por tanto, la hebra que actúa como molde y que se transcribe es:

3' TACGATAATGGCCCTTTTATC 5' ⇒ hebra que se transcribe
5' ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3'

XX OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Córdoba 27-30 de Abril de 2007







INSTRUCCIONES **Clave de Identificación_____________**

A) Este examen consta de tres apartados. Para todos ellos conteste en este mismo cuadernillo. La duración de la prueba será de 2 horas y 30 minutos.
B) El primer apartado consta de 45 preguntas tipo TEST **(Puntuación máxima, 45 puntos).**
   B.1. Señalar con una X en el recuadro correspondiente a la respuesta correcta. En caso de corrección, señalar con X la nueva respuesta correcta e indicar al margen derecho de la anterior la palabra ANULADA. En caso de elección de una respuesta anulada, volver a escribir, al final de la pregunta, la opción elegida y un recuadro adjunto señalado con X.
   B.2. Sólo hay una respuesta correcta para cada cuestión.
   B.3. Cada respuesta correcta se valorará con 1 punto, las incorrectas con 0,20 negativo y las respuestas en blanco con 0 puntos.
C) El segundo apartado consta de una prueba de FORMULACIÓN Y NOMENCLATURA **(Puntuación máxima, 10 puntos)**
D) El tercer apartado es un COMENTARIO PERSONAL DE UN TEMA CIENTÍFICO (**Puntuación máxima 5 puntos).**
E) No se permite la utilización de libros de texto o Tabla Periódica.
F) Se autoriza el empleo de calculadora no programable.

1. CUESTIONES TEÓRICAS Y DE APLICACIÓN (TEST)

1. Cuando dos elementos X e Y reaccionan entre sí de forma que las relaciones de las masas combinadas de los mismos son:

Operación	X (g)	Y (g)
1	3,00	1,44
2	3,00	0,72
3	6,00	2,88
4	2,50	0,40

A la vista de los datos de la tabla se puede decir que es falsa la afirmación:

A) Los datos registrados en las operaciones 1 y 3 justifican la ley de las proporciones definidas de Proust.	A	
B) Los datos registrados en 1, 2 y 4 justifican la ley de las proporciones múltiples de Dalton.	B	
C) Los datos registrados en 1, 2 y 3 justifican la ley de las proporciones recíprocas de Richter.	C	X
D) Los compuestos formados en 1 y 3 son iguales.	D	
E) Los compuestos formados en 1 y 4 son diferentes.	E	

2. Señale la opción que está de acuerdo con el efecto fotoeléctrico.

A) El número de electrones emitidos depende de la intensidad o brillo de la luz, pero sus energías no.
B) El número de electrones emitidos depende de la energía de los fotones incidentes, y su velocidad de la intensidad de la luz.
C) Una luz roja de alta intensidad libera electrones de mayor energía que una luz azul de baja intensidad.
D) Los electrones emitidos pueden ser acelerados a cualquier velocidad si se emplea la fuente luminosa adecuada.
E) La intensidad de la corriente producida sólo depende del tipo de luz incidente.

A	X
B	
C	
D	
E	

3. Si hablamos de tamaños atómicos, elija la opción cuyo orden sea incorrecto.

A) $Cs > Fe > He$.
B) $F^{-} > Cr^{6+} > Mn^{7+}$.
C) $Ti > Fe > Zn$.
D) $Be < Ca < Ba$.
E) $Na^{+} < Ne < F^{-}$.

A	
B	X
C	
D	
E	

4. De las siguientes moléculas: BCl_3 ; CH_3OH ; SF_2 y ClF_3 ¿cuántas son polares?

A) 0.
B) 1.
C) 2.
D) 3.
E) 4.

A	
B	
C	
D	X
E	

5. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera.

A) A temperatura y volumen fijos, la presión ejercida por un gas contenido en un recipiente disminuye cuando se introduce más cantidad del mismo.
B) A temperatura fija, el volumen de un gas contenido en un recipiente aumenta con la presión.
C) Volúmenes iguales de gases diferentes siempre tienen el mismo número de moléculas.
D) Cuando se mezclan varios gases, la presión ejercida por la mezcla es directamente proporcional a la suma del número de moles de todos los gases.
E) Volúmenes iguales de hidrógeno y dióxido de azufre, SO_2, en condiciones normales, contienen el mismo número de átomos.

A	
B	
C	
D	X
E	

6. Indique la opción en la que los dos electrones están apareados.

A. Electrón 1: $n = 1, l = 0, m_l = 1, m_s = ½$; Electrón 2: $n = 1, l = 0, m_l = 1, m_s = ½$.
B) Electrón 1: $n = 1, l = 1, m_l = 1, m_s = ½$; Electrón 2: $n = 1, l = 1, m_l = 1, m_s = – ½$.
C) Electrón 1: $n = 1, l = 1, m_l = 1, m_s = ¾$; Electrón 2: $n = 1, l = 1, m_l = 1, m_s = – ¾$.
D) Electrón 1: $n = 3, l = 2, m_l = 0, m_s = ½$; Electrón 2: $n = 3, l = 2, m_l = 0, m_s = – ½$.
E) Electrón 1: $n = 2, l = 2, m_l = 0, m_s = ½$; Electrón 2: $n = 2, l = 2, m_l = 1, m_s = – ½$.

A	
B	
C	
D	X
E	

7. De la reacción en fase gaseosa: 2A + B $\rightleftarrows$ C + D se conoce que es espontánea hasta los 1200ºC, y que ΔH^o= -12,8 kJ. Suponiendo que ΔH^o y ΔS^o no varían con la temperatura, ¿cuál es el cambio de energía libre de la reacción, ΔG^o, a 298 K?

A) -8,69 $J \cdot K^{-1}$.
B) 0.
C) 15,38 kJ.
D) -10,21 kJ.
E) -15,38 kJ.

A	
B	
C	
D	X
E	

8. Cuando se ordenan los siguientes elementos del 2º periodo de la Tabla Periódica, según el orden creciente de su primera energía de ionización, la serie correcta es:

A) C, N, O, F.
B) C, O, N, F.
C) F, O, N, C.
D) C, N, F, O.
E) C, O, F, N.

A	
B	X
C	
D	
E	

9. En un recipiente de 2,5 litros se introducen cantidades equimoleculares de NO_2 gaseoso y N_2O_4 gaseoso a la temperatura de 25 ºC. Si la masa total de gas en el matraz es de 30 g, la presión total en su interior será:

A) 1,54 bar.
B) 5,45 bar.
C) 4,30 bar.
D) 2,63 bar.
E) 3,85 bar.

Masas atómicas: N=14,0; O=16,0.

A	
B	
C	X
D	
E	

10. Indique cuáles de los siguientes compuestos son gases a temperatura ambiente y 1 atm de presión. 1) HCl 2) CO_2 3) I_2 4) KCl 5) NH_3 .

A) 2 y 5.
B) 2, 3 y 5.
C) 1, 2 y 5.
D) 1, 2 y 4.
E) 1, 3 y 5.

A	
B	
C	X
D	
E	

11. La reacción $2A \rightarrow B + C$ es de orden 2 en A) La velocidad de la reacción cuando [A]=0,2 M es $2\cdot10^{-4}$ $mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$. ¿Cuál es la constante de velocidad?

A) $1,5\cdot10^{-3}$ $mol^{-1}\cdot L\cdot min^{-1}$.

B) $5\cdot10^{-3}$ $mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$.

C) $5\cdot10^{-3}$ $mol^{-1}\cdot L\cdot min^{-1}$.

D) $5\cdot10^{-4}$ $mol^{-1}\cdot L\cdot min^{-1}$.

E) 10^{-3} $mol^{-1}\cdot L\cdot min^{-1}$.

A	
B	
C	X
D	
E	

12. Las energías libres estándar de formación de $NO_2(g)$ y de $N_2O_4(g)$ son respectivamente 12,39 Kcal/mol y 23,59 Kcal/mol. ¿Cuál es el valor de Kp a 25ºC para el equilibrio: $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$?

A) 7,459.

B) 0,134.

C) $1,2\cdot10^{-3}$.

D) 2,25 .

E) $2,3\cdot10^{2}$.

A	
B	X
C	
D	
E	

Dato: $R = 8,314\ J\cdot K^{-1}mol^{-1}$.

13. La cantidad de blenda (ZnS) de una riqueza del 72 % que hace falta para obtener 2 toneladas de ácido sulfúrico del 90 %, sabiendo que en el proceso de tostación (indicado más abajo) hay un 40 % de pérdidas de azufre en forma de SO_2, es:

A) 3,54 toneladas.

B) 5,56 toneladas.

C) 4,12 toneladas.

D) 3,83 toneladas.

E) 4,90 toneladas.

A	
B	
C	X
D	
E	

Dato: Proceso de tostación: $2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$

$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Datos de Masas atómicas: S=32,0; Zn=65,4; O=16,0 H=1,0.

14. Indique el agente oxidante más fuerte de esta serie: a) Ag, b) Al^{+3}, c) K, d) F^-, e) H^+ .

A) b.

B) e.

C) a.

D) c.

E) d.

A	
B	X
C	
D	
E	

Datos: $E^o(Ag^+/Ag)=0,8V$; $E^o(Al^{+3}/Al) = -1,676V$; $E^o(K^+/K) = -2,92V$; $E^o(F_2/F^-) = 2,86V$;

$E^o(H^+/H_2)=0V$.

15. Cuando el cinc es atacado por el ácido sulfúrico diluido se desprenden 143 kJ por cada mol de cinc a 20ºC y a presión constante. ¿Qué energía se desprenderá a volumen constante?

A) La misma que a presión constante.	A	
B) 0 kJ.	B	
C) 14,3 kJ.	C	
D) 140,5 kJ.	D	
E) 145,4 kJ.	E	X

Dato. $R=8{,}314\ J·mol^{-1}\ K^{-1}$.

16. Indique cuál de las siguientes especies es diamagnética:

A) NO.	A	
B) O_2 .	B	
C) O_2^{+} .	C	
D) O_2^{-} .	D	
E) O_2^{2-} .	E	X

17. Se mezclan 100 mL de una disolución de Na_2SO_4 4M con 500 mL de otra disolución del mismo compuesto, 0,2M. Para que la concentración de iones Na^+ en la disolución resultante sea 0,08 M, habrá que añadir:

A) 5650 mL de agua.	A	
B) 14350 mL de agua.	B	
C) 9600 mL de agua.	C	
D) 10000 mL de agua.	D	
E) 11900 mL de agua.	E	X

18. Los ácidos conjugados y sus respectivas reacciones ácido-base del HS^- ,NH_3 y H_2O son:

A) $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$; $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ $H_3O^+ + H_2O \rightleftarrows H_2O + H_3O^+$	A	
B) $H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$ $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$ $H_3O^+ + H_2O \rightleftarrows H_2O + H_3O^+$	B	X
C) $H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$ $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ y $OH^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$	C	
D) $SH^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+$ $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$ $H_3O^+ + H_2O \rightleftarrows H_2O + H_3O^+$	D	
E) $H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$ $NH_3 + OH^- \rightleftarrows NH_4^+ + H^+$ $H_3O^+ + H_2O \rightleftarrows H_2O + H_3O^+$	E	

19. Indique en qué apartado se hace una asociación incorrecta entre configuración electrónica de los últimos orbitales y átomo, grupo o periodo:

A) Elementos de transición	……ns, (n-1)d, np.	A	
B) Cu metálico	……$4s^1$, $3d^{10}$.	B	
C) Lantano	……$6s^2$, $4f^1$.	C	X
D) Actinio	…..$6d^1$, $7s^2$.	D	
E) Cr metálico	……$4s^1$, $3d^5$.	E	

20. En un matraz se realiza el vacío y se llena con metano a 0ºC y 1,00 atm, al calentar a 1000ºC la presión se eleva rápidamente a 4,66 atm pero se incrementa después hasta llegar a 6,34 atm debido a la disociación: CH_4 (g) $\rightleftarrows$ C (s) + $2H_2$ (g). ¿Cuál es el valor de Kp para el equilibrio anterior?

A) 1,68.	A	
B) 2,36.	B	
C) 3,79.	C	X
D) 0,036.	D	
E) $2{,}2 \cdot 10^{-3}$.	E	

21. El smog fotoquímico consiste, entre otros procesos, en la generación de radicales $OH^\bullet$ a través de la secuencia de reacciones (con todos los reactivos y productos en fase gaseosa)

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ muy lento a concentraciones atmosféricas
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^\bullet$ plena luz solar
$O^\bullet + H_2O \rightarrow 2OH^\bullet$ muy rápida

A) La tercera etapa es la etapa determinante de la velocidad (e.d.v.).	A	
B) El NO_2 es un catalizador.	B	
C) El radical $O^\bullet$ es un inhibidor.	C	
D) La primera etapa es la e.d.v.	D	X
E) Ninguna de las anteriores.	E	

22. Para los siguientes compuestos, HF, HCl, HBr y HI ¿Qué respuesta tiene los compuestos ordenados por valores decrecientes de puntos de ebullición?

A) HBr > HI > HCl > HF.	A	
B) HI > HBr > HF > HCl.	B	
C) HI > HBr > HCl > HF.	C	
D) HF > HI > HBr > HCl.	D	X
E) HF > HCl > HBr > HI.	E	

23. Los calores de combustión de las dos formas alotrópicas del C, el grafito y el diamante son a 298,16 K:

$$C(grafito) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \qquad \Delta H^o = -393,13\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$C(diamante) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \qquad \Delta H^o = -395,03\ kJ \cdot mol^{-1}$$

y las entropías molares estándar son: S° C(grafito) = 5,73 $J \cdot K^{-1}$ y S° C(diamante) = 2,37 $J \cdot K^{-1}$.
Cuál es la ΔG^o para la transición: *C(grafito)→C(diamante)*, a esa temperatura.

A) 1,9 kJ.	A	
B) 2,9 kJ.	B	X
C) -788,16 kJ.	C	
D) 0,9 kJ.	D	
E) -5 kJ.	E	

24. En el átomo de hidrógeno las energías de los distintos niveles según nos alejamos del núcleo son:

A) –13,6 eV, -3,4 eV, -1,5 eV .	A	X
B) -13,6 eV, -54,4 eV, -122,4 eV.	B	
C) 13,6 eV, 3,4 eV, 1,51 eV.	C	
D) –13,6 eV, -6,8 eV, -3,4 eV.	D	
E) 13,6 eV, 54,4 eV, 122,4 eV.	E	

25. Al añadir unas gotas de un indicador ácido-base a una solución acuosa desconocida se observa color verde. El indicador tiene un intervalo de viraje de 3,8 a 5,4 ; a pH<3,8 es amarillo a pH>5,4 es azul, y entre ambos pH es verde. ¿Cuál de las soluciones siguientes, todas ellas de la misma concentración, 0,5 M, puede ser la solución desconocida?

A) Ácido nítrico.	A	
B) Hipoclorito de sodio.	B	
C) Hidróxido de potasio.	C	
D) Cloruro de amonio	D	X
E) Sulfato de sodio.	E	

26. Se disuelve una muestra de metal (masa atómica=157) en ácido clorhídrico y se somete a electrolisis la solución. Se encuentra que cuando han pasado por la célula 3215 C, se depositan 1,74 g de metal en el cátodo. En base a esto la carga del ión metálico es:

A) +5.	A	
B) +2.	B	
C) +3.	C	X
D) +4.	D	
E) -4.	E	

Dato: F= 96485 $C \cdot mol^{-1}$.

27. En un matraz de 2 L se pone hidrogenocarbonato de sodio sólido, se practica el vacío y se calienta a 100ºC. A esta temperatura la presión del equilibrio, $2NaHCO_3\ (s) \rightleftarrows Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$, es de 0,962 atm. La masa de $NaHCO_3$ (s) que se ha descompuesto será:

A) 0,231 g.
B) 0,031 g.
C) 2,67 g.
D) 4,36 g.
E) 5,28 g.

A	
B	
C	
D	
E	X

Datos: Masas atómicas de Na=23,0; H=1,0; C=12,0; O=16,0.

28. Entre las siguientes proposiciones hay una falsa, indíquela:

A) La estructura del ion I_3^- es lineal.
B) El SO_3 es una molécula coplanaria y sus 3 ángulos O-S-O son iguales.
C) El orden de enlace de la molécula Li_2 es +1.
D) CN y NO son dos moléculas paramagnéticas.
E) El momento dipolar del CS_2 es mayor que el del SO_2.

A	
B	
C	
D	
E	X

29. ¿Cuál será el pH de una disolución 10^{-3}M de acetato sódico?

A) 6,13.
B) 12,2.
C) 1,75.
D) 7,00.
E) 7,87.

A	
B	
C	
D	
E	X

Dato. $K_a=1,8\cdot10^{-5}$ para el ácido acético.

30. Para la reacción $A+B \rightleftarrows 2C$, la constante de equilibrio a una temperatura vale 1000. Esto significa que ΔG^o:

A) Es negativa a esa temperatura.
B) Tiene un valor positivo y elevado, a esa temperatura.
C) Es negativa si la temperatura es baja, pero positiva a temperaturas elevadas.
D) Es cero.
E) Es positiva, como ΔH^o y ΔS^o .

A	X
B	
C	
D	
E	

31. Calcule la constante de equilibrio de la reacción: $Br_2 + 2I^- \rightleftarrows I_2 + 2Br^-$.

A) $K = 7,8\cdot10^{7}$.
B) $K = 7,8\cdot10^{27}$.
C) $K = 7,8\cdot10^{17}$.
D) K = 1.
E) $K = 7,8\cdot10^{-27}$.

A	
B	
C	X
D	
E	

Datos: $E^o(Br_2/Br^-)$=1,065V; $E^o(I_2/I^-)$=0,536V.

32. El átomo de oxígeno en los alcoholes y en los éteres:

A) Utiliza orbitales atómicos s y p_x para unirse a los átomos a los que se enlaza.	A	
B) Utiliza orbitales atómicos p_x y p_y para unirse a los átomos a los que se enlaza.	B	
C) Utiliza orbitales híbridos sp para unirse a los átomos a los que se enlaza en forma lineal.	C	
D) Utiliza orbitales híbridos sp^3 para unirse a los átomos a los que se enlaza en forma angular.	D	X
E) Utiliza orbitales atómicos s, p_x y p_y para unirse a los átomos a los que se enlaza.	E	

33. Una configuración $4s^2\ 3d^9\ 5s^1$:

A) No es posible porque los electrones tienden a ocupar niveles de mínima energía.	A	
B) Corresponde a un estado excitado de metal alcalino.	B	
C) Corresponde a un estado excitado de un elemento de transición.	C	
D) Correspondería a un estado excitado de un átomo paramagnético.	D	
E) Ninguna de las anteriores.	E	X

34. Calcule el pH de una disolución reguladora 0,1M en NH_3 y 1,5M en NH_4Cl después de añadir 0,1mol/L de KOH.

A) 8,08.	A	
B) 8,25.	B	
C) 5,92.	C	
D) 8,41.	D	X
E) 5,59.	E	

Dato: pK_b=4,74.

35. Imaginemos un sistema gaseoso en equilibrio como el de la figura.

Si se inyecta agua con la jeringuilla J (el amoníaco es muy soluble en agua), manteniendo el émbolo fijo y la temperatura constante.

A) Aumentará la concentración de hidrógeno.	A	
B) El equilibrio no se afecta.	B	
C) El equilibrio se desplaza hacia la formación de amoníaco.	C	X
D) El equilibrio se desplaza hacia la descomposición de amoníaco.	D	
E) Aumentará la concentración de nitrógeno.	E	

36. Si se hace pasar a través de una disolución de $NiCl_2$ la misma cantidad de electricidad que provoca el depósito de 10 g de Cu de una disolución de sulfato de cobre (II), la masa de níquel depositada será:

A) 11,24 g.

B) 4,62 g.

C) 3,08 g.

D) 9,24 g.

E) 1,32 g.

Datos: Masas atómicas Cu=63,54; Ni=58,71; F= 96485 $C \cdot mol^{-1}$.

A	
B	
C	
D	X
E	

37. El número de compuestos orgánicos que responden a la fórmula molecular $C_4H_{10}O$, sin tener en cuenta los estereoisómeros, es:

A) 4.

B) 3.

C) 7.

D) 6.

E) 9.

A	
B	
C	X
D	
E	

38. El producto mayoritario obtenido al deshidratar el 2-metil-3-pentanol en medio ácido es:

A) Un alcano con el mismo número de átomos de carbono.

B) Un alqueno que puede presentar isomería geométrica.

C) Un alqueno que no puede presentar isomería geométrica.

D) Ninguno ya que en esas condiciones no tiene lugar la deshidratación.

E) Un alquino con el mismo número de átomos de carbono.

A	
B	
C	X
D	
E	

39. Calcule los moles de acetato sódico que hay que añadir a 1L de una disolución 0,2M de ácido acético para hacer una disolución reguladora de pH=5.

A) 0,36.

B) 0,40.

C) 0,63.

D) 0,20.

E) 0,48.

A	X
B	
C	
D	
E	

40. La solubilidad del fluoruro de bario en agua es de $7{,}41 \cdot 10^{-3}$ mol/l. ¿Cuál será la solubilidad del fluoruro de bario en una disolución 1M de cloruro de bario totalmente disociado?

A) $6{,}38 \cdot 10^{-4}$ M.

B) $8 \cdot 10^{-2}$ M.

C) 1 M.

D) 0,02 M.

E) $3{,}21 \cdot 10^{-2}$ M.

A	X
B	
C	
D	
E	

41. El benceno y el ciclohexeno poseen cada uno de ellos un ciclo y seis átomos de carbono, pero:

A) El benceno es más reactivo que el ciclohexeno.	A	
B) La reacción típica del benceno es la adición electrófila.	B	
C) La reacción típica del ciclohexeno es la sustitución electrófila.	C	
D) Ninguno de los dos experimentan reacciones de sustitución o de adición.	D	
E) El benceno reacciona con bromo molecular en presencia de un catalizador dando principalmente bromobenceno mientras que el ciclohexeno reacciona con bromo molecular dando trans-1,2-dibromociclohexano.	E	X

42. Calcule el potencial de la pila: Pt | H_2 (g, 1 atm)| H^+ (0,01 M) || H^+ (1 M) | H_2 (g, 1 atm) | Pt.

A) 0,8 V.	A	
B) 0,018 V.	B	
C) 1,18 V.	C	
D) 0,118 V.	D	X
E) 0 V.	E	

43. ¿Cuál de estas disoluciones tendrá pH>8?

A) 20 mL de NaOH 0,2M + 50 mL de CH_3COOH 0,1M.	A	
B) 25 mL de NaOH 0,2M + 50 mL de CH_3COOH 0,1M.	B	X
C) 25 mL de CH_3COOH 0,1M + 20 mL de NaOH 0,1M.	C	
D) 25 mL de CH_3COOH 0,1M + 15 mL de NaOH 0,1M.	D	
E) 25 mL de CH_3COOH 0,1M.	E	

44. Calcule el producto de solubilidad del AgI sabiendo que la pila: Ag(s)|Ag+ (sat AgI) || Ag+ (0,1M)|Ag(s) tiene un potencial de E = 0,417 V.

A) $K_{ps} = 2\cdot10^{17}$.	A	
B) $K_{ps} = 8,3\cdot10^{-7}$.	B	
C) $K_{ps} = 8,3\cdot10^{-11}$.	C	
D) $K_{ps} = 8,3\cdot10^{-17}$.	D	X
E) $K_{ps} = 8,3\cdot10^{-170}$.	E	

45. La composición volumétrica de la mezcla gaseosa que se obtiene en el siguiente proceso:
$C(s) + S_2(g) \rightleftarrows CS_2(g)$ (Kp=5,60) a 1000ºC es:

A) 15,15% de S_2 y 84,85% de CS_2.	A	X
B) 21,01% de S_2 y 78,99% de CS_2.	B	
C) 84,85% de S_2 y 15,15% de CS_2.	C	
D) 10,20% de S_2 y 89,80% de CS_2.	D	
E) 30,15% de S_2 y 69,85% de CS_2.	E	

Clave de Identificación_____________

2. FORMULACIÓN Y NOMENCLATURA (Puntuación máxima 10 puntos).

	Respuestas
1. Tetracloruro de titanio	$TiCl_4$
2. Hidróxido de amonio	NH_4OH
3. Tetraoxovanadato (V) de hierro (III)	$FeVO_4$
4. Nitrato de sodio y talio (III)	$NaTl(NO_3)_4$
5. Hexacianoferrato (II) de sodio	$Na_4[Fe(CN)_6]$
6. Zn_3P_2	Fosfuro de cinc
7. Tl_2O_3	Óxido de talio (III)
8. $H_4P_2O_7$	Ácido pirofosfórico (ó Ácido ortodifosfórico)
9. $CaHAsO_4$	Hidrogenoarseniato de calcio
10. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	Carbonato sódico decahidratado

Formulación y Nomenclatura (continuación)	**Respuestas**
11. 5-(2-etilbutil)-2,3-dimetildecano	
12. 1-Bromo-2-etoxietano	$BrCH_2CH_2OCH_2CH_3$
13. Ácido 4-aminobenzoico	H_2N COOH
14. Anhídrido cloroetanoico	$(ClCH_2CO)_2O$
15. Hexanodinitrilo	$NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN$
16. F CH_2CH_3 F	2-etil-1,4-difluorciclohexano
17. $CH_3CHOHCH_2CH{=}CHCH_2CHO$	6-hidroxi-hept-3-enal
18. O ONH_4	Benzoato de amonio
19. C_6H_5COCl	Cloruro de benzoilo
20. $CH_3NHCH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_3$	N,N'-Dimetilbutano-1,4-diamina

Clave de Identificación_____________

3. COMENTARIO DE UN TEMA CIENTÍFICO (Puntuación máxima, 5 puntos).

Lea el siguiente artículo y realice un comentario crítico atendiendo a los siguientes aspectos:

a) Significado de las palabras claves del texto.
b) Emisiones gaseosas y efecto invernadero.
c) Ciencia y Sociedad. Comentario personal.

Bruselas da marcha atrás y renuncia a limitar la contaminación de los coches

La UE pospone la decisión por las presiones de la industria y la falta de acuerdo

ANDREU MISSÉ. **Bruselas**

Para luchar contra el cambio climático y cumplir con los compromisos de Kyoto, la Comisión Europea se fijó como objetivo para el 2012 reducir las emisiones de CO_2 en el sector de los automóviles a 120 gramos por kilómetro. Con este objetivo inició conversaciones con las empresas que se comprometieron a reducir voluntariamente las emisiones, evitando así que la UE tuviera que dictar normas obligatorias. Estos acuerdos con las empresas incluyeron compromisos a medio plazo de 140 gramos por kilómetro para 2008 y 2009. Los acuerdos voluntarios de las organizaciones empresariales que agrupan prácticamente a todas las marcas de coches que se venden en la UE, registró una media de 161 gramos por kilómetro en 2004…..

A la vista de estos pobres resultados, la Comisión considera muy improbable lograr los objetivos voluntarios para 2008 y 2009.

Extraído del artículo publicado en el diario "EL PAÍS" miércoles 24 de Enero del 2007

Desarrolle el comentario en el siguiente recuadro

XX OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Córdoba 27-30 de Abril de 2007







INSTRUCCIONES **Clave de Identificación_____________**

A) Este examen consta de cuatro problemas (**Puntuación máxima, 40 puntos).**
Para todos ellos conteste en este mismo cuadernillo, en el recuadro asignado a cada problema y apartado de los mismos. Utilice como borrador las hojas de papel suministradas al margen del cuadernillo y traslade una síntesis de las operaciones realizadas al lugar correspondiente del examen. Los resultados deben expresarse en las unidades correspondientes. La duración de la prueba será de 3 horas.
B) Cada problema se valorará hasta 10 puntos. Esta puntuación se repartirá de acuerdo con la naturaleza de los distintos apartados, la cual figurará entre paréntesis en cada uno de los mismos.
C) No se permite la utilización de libros de texto o Tabla Periódica.
D) Se autoriza el empleo de calculadora no programable.

Problema 1.

Una muestra de un hidrocarburo, que pesó 25,93 mg y ocupaba 11,25 cm^3 a 25 ºC y 1 atm, se mezcló con 102,5 cm^3 de oxígeno en las mismas condiciones. Se hizo saltar una chispa y, tras la combustión, el gas residual resultante fue una mezcla de oxígeno y dióxido de carbono, ocupando un volumen de 80 cm^3, en las mismas condiciones de presión y temperatura que la mezcla inicial. Al pasar la mezcla gaseosa a través de un absorbente, que eliminó totalmente el dióxido de carbono, el volumen se redujo a 35 cm^3.

a) Calcule la composición molar porcentual de la mezcla inicial y de la mezcla gaseosa resultante de la combustión (**2 puntos**).

b) Calcule la cantidad de agua formada (**3 puntos**).

c) Halle la fórmula molecular del hidrocarburo (**3 puntos**).

d) Proponga cuatro compuestos que respondan a dicha fórmula (**2 puntos**).

Problema 2.

Se introduce 1 mol de PCl_5 en una cámara vacía estableciéndose el equilibrio a 250 ºC y 2 atm. El gas en el equilibrio contiene 40,7 % de Cl_2 en volumen.

a) ¿Cuáles son las presiones parciales, expresadas en bar, de PCl_5 y PCl_3 en el equilibrio? **(2 puntos).**

b) Calcular k_p a 250 ºC **(2 puntos).**

c) Si la mezcla gaseosa se expansiona hasta 0,2 atm manteniendo constante la temperatura, calcular:

c1) El % de PCl_5 que se disociará en el equilibrio.

c2) La presión parcial de Cl_2 en equilibrio tras añadir 1 mol de PCl_3.

(4 puntos)

d) Si la mezcla gaseosa, correspondiente al equilibrio inicial, se mantiene a la presión de 2 atmósferas y se eleva la temperatura a 487ºC, ¿cuál será la nueva composición de la mezcla en equilibrio? (ΔH=172,2 KJ·mol^{-1}, e independiente de la temperatura) **(2 puntos).**

Problema 3.

Calcular el pH de:

a) Una disolución (500 mL) de ácido acético (CH_3COOH) 0,1 M que contiene 2 g de acetato sódico ($NaCH_3COO$) y $4\cdot10^{-3}$ moles de ácido clorhídrico.
Datos: $K_{CH_3COOH} = 1{,}8\cdot10^{-5}$; Masa molecular del $NaCH_3COO$=82.
(2 puntos)

b) Una disolución obtenida mediante la mezcla de 30 mL de H_3PO_4 0,3 M con 40 mL de Na_3PO_4 0,5 M y diluida con agua a 100 mL.
Datos: pK_1 = 2,16; pK_2 = 7,13; pK_3 = 12,3.
(3 puntos)

c) Una disolución 10^{-5} M de HBO_2.
Dato: $K_a = 6{,}4 \times 10^{-10}$.
(2 puntos).

d) Una disolución acuosa (900 mL) en la que se ha recogido el amoniaco producido al tratar una disolución que contenía 1,5 g de cloruro amónico con exceso de hidróxido sódico.
Datos. Masas atómicas: Cl=35,5; N=14,0. $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$.
(3 puntos).

Problema 4.

Para los pares redox: E^o (Cu^+ / Cu) = 0,521 V; E^o ($PtCl_6^{2-}$/ $PtCl_4^{2-}$) = 0,68 V. Calcúlese:

a) La reacción espontánea que tendrá lugar en la pila formada uniendo ambos electrodos. **(1 punto)**.

b) La constante de equilibrio de dicha reacción a 25 ºC. **(1 punto).**

c) E_{pila} y ΔG a 25ºC, cuando las concentraciones de las diferentes especies son:
$\left[PtCl_6^{2-}\right]=10^{-2}$ M ; $[Cu^+]=10^{-3}$ M; $[Cl^-]=10^{-3}$ M; $\left[PtCl_4^{2-}\right]=2\cdot10^{-5}$ M.
¿Es espontánea la reacción en estas condiciones?
(3 puntos).

d) Los valores de ΔH^o y ΔS^o en el rango de temperatura 0 a 100 ºC. **(3 puntos).**

e) Cantidad de $PtCl_4^{2-}$, en gramos, que se habrá formado cuando hayan pasado 8 faradays de corriente.
(2 puntos).

Datos. Masas atómicas: Cl=35,5 ; Pt=195,0; F=96485 C·mol^{-1}; R=8,314 J·K^{-1}·mol^{-1}.

T (ºC)	0	50	75	100
K 10^{-5}	4,8	1,368	0,838	0,548

Clave de Identificación_____________

HOJAS DE RESPUESTAS

Problema 1.

a) Calcule la composición molar porcentual de la mezcla inicial y de la mezcla gaseosa resultante de la combustión.

Mezcla inicial: constituida por hidrocarburo y O_2.
Volumen total: 102,5 + 11,25 = 113,75 cm^3. Esto implica: **9,9% hidrocarburo y 90,1% O_2.**

Mezcla final: constituida por $CO_2(g)$ y $O_2(g)$ sobrante de la combustión. El agua se ha obtenido como líquido.
35 cm^3 son de O_2 y 80-35=45 cm^3 son de CO_2
43,75% de O_2 y 56,25% CO_2.

b) Calcule la cantidad de agua formada.

Volumen de O_2 que ha reaccionado: 102,5 – 35 =67,5 cm^3 .

Considerando la reacción de combustión : Hidrocarburo + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

Cada mol de CO_2 consume 1 mol de O_2 y cada mol de H_2O consume 0,5 mol de O_2.

67,5 – 45 = 22,5 cm^3 de O_2 consumidos para formar agua, equivalentes a 45 cm^3 de agua a 25 ºC y 1 atm

$$n = \frac{1\text{atm}\cdot 0,045\text{L}}{0,082\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 298\text{K}} = 1,842\cdot 10^{-3} \text{ mol de agua}$$

$$1,842\cdot 10^{-3} \text{ mol de agua}\cdot\frac{18\text{ g}}{1\text{ mol de agua}} = \mathbf{0,033\ g\ de\ agua}$$

c) Halle la fórmula molecular del hidrocarburo.

Moles de hidrocarburo reaccionado:

$$n = \frac{1atm \cdot 0,01125L}{0,082atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot 298K} = 4,603 \cdot 10^{-4} \text{ moles de hidrocarburo}$$

Moles de oxígeno reaccionado:

$$n = \frac{1atm \cdot 0,0675L}{0,082atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot 298K} = 2,762 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } O_2$$

Moles de productos producidos: $1,842 \cdot 10^{-3}$ moles de agua y $1,842 \cdot 10^{-3}$ moles de CO_2 .

Reacción de combustión:

$$C_nH_m + \left(n + m/4\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$$

	C_nH_m	+	$\left(n + m/4\right)O_2$	$\rightarrow$	nCO_2	+	$\frac{m}{2}H_2O$
Relación estequiométrica	1 mol		n+m/4 mol		n mol		m/2 mol
Moles que reaccionan	$4,603 \cdot 10^{-4}$		$2,762 \cdot 10^{-3}$				
Moles formados					$1,842 \cdot 10^{-3}$		$1,842 \cdot 10^{-3}$

$$n = \frac{1 \cdot 1,842 \cdot 10^{-3}}{4,603 \cdot 10^{-4}} = 4 \qquad m = \frac{2 \cdot 1 \cdot 1,842 \cdot 10^{-3}}{4,603 \cdot 10^{-4}} = 8$$

La fórmula empírica es (C_4H_8)$_x$.

Como la masa molecular es: $0,02593/4,603 \cdot 10^{-4} = 56,332$ de donde x=1

La fórmula molecular es C_4H_8

d) Proponga cuatro compuestos que respondan a dicha fórmula.

Isómeros del **C_4H_8**

$H_3C—CH_2—CH=CH_2$
1-buteno, n-buteno
but-1-eno

$H_3C—CH=CH—CH_3$
2-buteno, but-2-eno

$H_3C—C(CH_3)=CH_2$
metil-propeno

Ciclobutano ($H_2C—CH_2$ / $H_2C—CH_2$)

metil-ciclopropano (CH_2 / $H_2C—CH—CH_3$)

Clave de Identificación_____________

HOJAS DE RESPUESTAS

Problema 2.

a) ¿Cuáles son las presiones parciales, expresadas en bar, de PCl_5 y PCl_3 en el equilibrio?

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

a) χ Cl_2 = χ PCl_3 = 0,407; χ PCl_5 = 1 – 2·(0,407) = 0,186

P_{PCl_5} = 0,186·2=0,372 atm**= 0,376 bar**; P_{PCl_3} = 0,407·2=0,814 atm**=0,824 bar**

b) Calcular k_p a 250 ºC.

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{(0,824)^2}{0,376} = 1,80$$

c) Si la mezcla gaseosa se expansiona hasta 0,2 atm manteniendo constante la temperatura, calcular:

c1) El % de PCl_5 que se disociará en el equilibrio.

Al mantener constante la temperatura Kp no varía:

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P_T = 1,78$$

de donde despejando: α=0,948 y 1-α=0,052 y **%PCl_5=94,8%**

c2) La presión parcial de Cl_2 en equilibrio tras añadir 1 mol de PCl_3.

	PCl_5	$\rightleftarrows$	PCl_3	+	Cl_2
Moles en el equilibrio	0,052		0,948		0,948
Añadimos			1 mol		
Nuevo equilibrio	0,052+x		1,948-x		0,948-x

Como Kp no varía:

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{X_{PCl_3} \cdot P_T \cdot X_{Cl_2} \cdot P_T}{X_{PCl_5} \cdot P_T} = \frac{\frac{1,948-x}{2,948-x} \cdot \frac{0,948-x}{2,948-x}}{\frac{0,052-x}{2,948-x}} 0,2 = 1,78$$

despejando x=0,0169

sustituyendo en la presión parcial: $P_{Cl_2} = X_{Cl_2} \cdot P_T = \frac{0,948-0,0169}{2,948-0,0169} \cdot 0,2$, de donde P_{Cl_2} =**0,0635 atm**

d) Si la mezcla gaseosa, correspondiente al equilibrio inicial, se mantiene a la presión de 2 atmósferas y se eleva la temperatura a 487ºC, ¿cuál será la nueva composición de la mezcla en equilibrio?

Dato aportado: $\Delta H = 172{,}2\ KJ \cdot mol^{-1}$, e independiente de la temperatura.

Aplicamos la ecuación de *Van't Hoff*:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

y sustituimos:

$$\ln\frac{K_2}{1{,}78} = -\frac{172{,}2kJ}{8{,}314 \cdot 10^{-3}\,kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}\left(\frac{1}{760}-\frac{1}{523}\right)$$

despejando $K_2=4{,}134 \cdot 10^5$ (a 760K)

Sustituyendo en la expresión: $K_P = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2} \cdot 2 = 4{,}134 \cdot 10^5.$

Despejamos $\alpha' \rightarrow 1$, luego: **$\%PCl_3=\%PCl_2=50$ y $\%PCl_5=0$**

Clave de Identificación_____________

HOJAS DE RESPUESTAS

Problema 3.

Calcular el pH de:

a) Una disolución (500 mL) de ácido acético (CH_3COOH) 0,1 M que contiene 2g de acetato sódico ($NaCH_3COO$) y $4 \cdot 10^{-3}$ moles de ácido clorhídrico.

Datos aportados: $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; Masa molecular del $NaCH_3COO$=82.

$$NaCH_3COO + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

- $[HCl]_{inicial}$: ($4 \cdot 10^{-3}$ moles) x (1000 mL/500 mL) = $8 \cdot 10^{-3}$ M
- $[NaAc]_{inicial}$: (2g/82) x (1000 mL/500 mL) = $4{,}88 \cdot 10^{-2}$ M
- $[NaAc]_{final}$: $4{,}88 \cdot 10^{-2}$ M - 8 x 10^{-3} M = 4,08 x 10^{-2} M
- $[HAc]_{inicial}$: 0,1 M
- $[HAc]_{final}$: 0,1 M+ $8 \cdot 10^{-3}$ M = 0,108 M

Sabiendo que:

$K_a = \{ [H^+] [Ac^-] \} / [HAc] \rightarrow - \log K_a = - \log [H^+] – \log \{ [Ac^-] / [HAc] \} \rightarrow$

$\rightarrow pK_a = pH - \log \{ [Ac^-] / [HAc] \} \rightarrow pH = pK_a + \log \{ [Ac^-] / [HAc] \}$

y que $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5} \rightarrow pK_a = 4{,}74$

Sustituyendo:

pH = $4{,}74 + \log \{ 4{,}08 \times 10^{-2} \text{ M} / 0{,}108 \text{ M} \}$ = **4,32**

b) Una disolución obtenida mediante la mezcla de 30 mL de H_3PO_4 0,3 M con 40 mL de Na_3PO_4 0,5 M y diluida con agua a 100 mL.

Datos aportados: $pK_1 = 2,16$; $pK_2 = 7,13$; $pK_3 = 12,3$.

	H_3PO_4	+	PO_4^{3-}	$\rightleftarrows$	$H_2PO_4^-$	+	HPO_4^{2-}
Milimoles iniciales	9		20		0		0
Milimoles finales	0		11		9		9

	PO_4^{3-}	+	$H_2PO_4^-$	$\rightleftarrows$	$2\,HPO_4^{2-}$
Milimoles iniciales	11		9		9
Milimoles finales	2		0		9+(2x9)=27

Puesto que todos los reactantes se encuentran en el mismo volumen final, pueden utilizarse milimoles en lugar de concentraciones finales para sustituirlos en la expresión:

$pH = pK_3 + \log \{[PO_4^{3-}] / [HPO_4^{=}]\} = 12,3 + \log (2 / 27) =$ **11,17**

c) Una disolución 10^{-5} M de HBO_2.

Datos aportados: $K_a = 6,4 \times 10^{-10}$.

- El ácido bórico es muy débil, por lo que si el cálculo se realiza sin tener en cuenta la disociación del agua, se obtendría:

$$\begin{array}{ccccccc} HBO_2 & + & H_2O & \rightleftarrows & BO_2^- & + & H_3O^+ \\ 10^{-5} - x & & & & x & & x \end{array}$$

$K_a = \{ [H_3O^+] [BO_2^-] \} / [HBO_2]$ → $6,4 \cdot 10^{-10} = x^2 / (10^{-5} - x)$

Puesto que es un ácido muy débil, estará muy poco disociado, por lo que x puede despreciarse frente a 10^{-5}, quedando: $6,4 \times 10^{-10} = x^2 / 10^{-5}$

de donde $x = [H_3O^+] = (6,4 \cdot 10^{-10} \times 10^{-5})^{1/2} = 8 \cdot 10^{-8}$ de donde **pH = 7,1**

Conclusión: El pH obtenido no sería correcto ya que un ácido no puede dar reacción básica. El error se debe a que no se ha considerado la disociación del agua.

- Considerando la disociación del agua y el principio de electroneutralidad:

$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}$

$[BO_2^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$ → $[BO_2^-] = [H_3O^+] - [OH^-] = [H_3O^+] - (K_w / [H_3O^+])$

Sustituyendo en la expresión de la constante de acidez:

$K_a = \mathbf{(} [H_3O^+] \{[H_3O^+] - (K_w / [H_3O^+])\}\mathbf{)} / [HBO_2] = \{[H_3O^+]^2 - K_w\} / [HBO_2]$

$K_a [HBO_2] = [H_3O^+]^2 - K_w$ → $[H_3O^+]^2 = (6,4 \cdot 10^{-10} \times 10^{-5}) + 10^{-14} = 1,64 \cdot 10^{-14}$

$[H_3O^+] = 1,28 \times 10^{-7}$ → **pH = 6,89**

d) Una disolución acuosa (900 mL) en la que se ha recogido el amoniaco producido al tratar una disolución que contenía 1,5 g de cloruro amónico con exceso de hidróxido sódico.

Datos aportados: Masas atómicas: Cl=35,5; N=14,0; H=1,0. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$K_b = 1,8 \times 10^{-5} = \{ [NH_4^+] [OH^-] \} / [NH_4OH] = [OH^-]^2 / [NH_4OH]$

Moles de NH_3 formado = moles de NH_4Cl = 1,5 g / 53,5 = $2,8 \cdot 10^{-2}$ moles
Concentración de NH_3 = $[NH_4OH]$ = $2,8 \cdot 10^{-2}$ moles x (1000 / 900) = $3,11 \cdot 10^{-2}$ M

La $[NH_4OH]$ real sería $\{3,11 \cdot 10^{-2} - [OH^-]\}$, pero, teniendo en cuenta la concentración de amoniaco, puede considerarse que $[OH^-]$ es despreciable.

$1,8 \times 10^{-5} = [OH^-]^2 / 3,11 \cdot 10^{-2}$

$[OH^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \times 3,11 \cdot 10^{-2} = 5,6 \cdot 10^{-7} \rightarrow [OH^-] = 7,5 \cdot 10^{-4}$

$[H^+] = 10^{-14} / (7,5 \cdot 10^{-4}) = 1,33 \cdot 10^{-11}$ → **pH = 10,87**

Clave de Identificación______________

HOJAS DE RESPUESTAS

Problema 4.

a) La reacción espontánea que tendrá lugar en la pila formada uniendo ambos electrodos.

La reacción que tendrá lugar será : $2Cu + PtCl_6^{2-} \rightleftarrows 2Cu^+ + PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$

b) La constante de equilibrio de dicha reacción a 25 °C.

El potencial estándar será: E^o_{cel} = 0,68-0,521 = 0,16 V

Teniendo en cuenta que: $E^0_{cel} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$ y sustituyendo los valores de R=8,314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,

T=298,15K y F=96485 Cul·mol^{-1}, queda $E^0_{cel} = \frac{0,0592}{n} \lg K_{eq}$, como n = 2 y Eº=0,16V

$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,0592}} = 2,4 \cdot 10^5$$

c) E_{pila} y ΔG a 25ºC, cuando las concentraciones de las diferentes especies son:
$\left[PtCl_6^{2-}\right]$=10^{-2} M ; [Cu^+]=10^{-3} M; [Cl^-]=10^{-3} M; $\left[PtCl_4^{2-}\right]$=2·10^{-5} M
¿Es espontánea la reacción en estas condiciones?

Aplicamos la ecuación de Nernst: $E_{cel} = E^0_{cel} - \frac{0,0592V}{n} \lg Q$

$$E = E^o - \frac{0,0592}{n} \log \frac{\left[Cu^+\right]^2 \cdot \left[PtCl_4^{2-}\right] \cdot \left[Cl^-\right]^2}{\left[PtCl_6^{2-}\right]} = 0,16 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(10^{-3})^2 \cdot (2 \cdot 10^{-5}) \cdot (10^{-3})^2}{(10^{-2})} = 0,6 \text{ V}$$

$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96485 \cdot 0,6 = -1,2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot mol^{-1}$ Por tanto, la reacción es espontánea en estas condiciones.

d) Los valores de ΔH^o y ΔS^o en el rango de temperatura 0 a 100 °C.

Dato aportado: R=8,314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$$LnK = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

Representando Ln K frente a 1/T se obtiene de la ordenada el valor de ΔS^o y de la pendiente, el de ΔH^o

También se puede hacer tomando dos puntos de los suministrados en la tabla y aplicar la ecuación de *van't Hoff*

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{0,548 \cdot 10^5}{4,8 \cdot 10^5} = -\frac{\Delta H^0}{8,31 \cdot 10^{-3}\, kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{273}\right)K^{-1}$$

despejando resulta: $\mathbf{\Delta H^o = -18,43\ kJ}$

Aplicando $LnK = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$ para un valor de los aportados y conocido ΔH^o despejamos $\mathbf{\Delta S^o = 41,8\ J \cdot K^{-1}}$.

e) Cantidad de $PtCl_4^{2-}$, en gramos, que se habrá formado cuando hayan pasado 8 faradays de corriente.

Cada mol de $PtCl_4^-$ (M = 337 g) consume 2 faradays:

$$\text{gramos depositados} = \frac{8F\ 337\ g}{2F} = 1348g$$

XXI OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Castelló de la Plana, 1 al 4 de Mayo de 2008







Examen de Cuestiones

INSTRUCCIONES

A. La duración de la prueba será de 2 horas.
B. Contesta a todas las preguntas en la hoja de respuestas adjunta. Marca la respuesta correcta.
C. Sólo hay una respuesta correcta para cada cuestión.
D. Cada respuesta correcta se valorará con 1 punto y las incorrectas con 0,25 negativo.
E. No se permite la utilización de libros de texto o Tabla Periódica.

CUESTIONES

1. Se disolvieron 2,5 g de clorato potásico en 100 mL de agua a 40 °C. Al enfriar la disolución a 20 °C, se observó que el volumen continuaba siendo de 100 mL, pero se había producido la cristalización de parte de la sal. La densidad del agua a 40 °C es 0,9922 g/mL y la densidad de la disolución de clorato potásico a 20 °C 1,0085 g/mL. Calcula la masa de clorato potásico que ha cristalizado.
   a) 0,870 g
   b) 1,491 g
   c) 0,016 g
   d) 0,032 g
   e) 0,745 g

2. Calcula cuánto aumentará la masa de 3,5 g de Na_2SO_4 si se convierte completamente en $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. (masas atómicas relativas: Na=23; S=32; O=16)
   a) 1,06 g
   b) 1,96 g
   c) 4,44 g
   d) 0,39 g
   e) 0,79 g

3. La geometría de las especies $SnCl_2$, NH_3, CH_4, ICl_4^-, NO_3^- es:
   a) angular, piramidal, piramidal, tetraédrica, triangular
   b) lineal, piramidal, tetraédrica, cuadrado plana, piramidal
   c) angular, piramidal, tetraédrica, cuadrado plana, triangular
   d) angular, triangular, tetraédrica, tetraédrica, triangular
   e) angular, piramidal, tetraédrica, tetraédrica, piramidal

4. El ángulo de enlace O – X – O en las especies SO_3, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_2 varía según:
   a) $CO_2 = SO_3 > SO_4^{2-} > SO_3^{2-}$
   b) $CO_2 > SO_3 > SO_4^{2-} > SO_3^{2-}$
   c) $CO_2 > SO_3 = SO_4^{2-} > SO_3^{2-}$
   d) $CO_2 > SO_4^{2-} > SO_3 > SO_3^{2-}$
   e) $CO_2 > SO_3 > SO_4^{2-} = SO_3^{2-}$

5. Una muestra de 0,1131 g del sulfato MSO_4 reacciona con $BaCl_2$ en exceso, produciendo 0,2193 g de $BaSO_4$. ¿Cuál es la masa atómica relativa de M? (masa atómica relativa: Ba=137,3; S=32; O=16)
   a) 23,1
   b) 24,3
   c) 27,0
   d) 39,2
   e) 40,6

6. De las especies F^-; Ca^{2+}; Fe^{2+}; S^{2-}, indica cuáles son paramagnéticas:
   a) F^- ; Ca^{2+} ; Fe^{2+}
   b) F^- ; Ca^{2+}
   c) F^-
   d) F^- ; Ca^{2+} ; S^{2-}
   e) Fe^{2+}

7. Se preparan las siguientes disoluciones
   1) se mezclan 25 mL de NaOH 0,1 M con 50 mL de NH_3 0,1 M
   2) se mezclan 25 mL de NaOH 0,1 M con 50 mL de acetato sódico 0,1 M
   3) se mezclan 25 mL de HCl 0,1 M con 50 mL de ácido acético 0,1 M
   4) se mezclan 25 mL de HCl 0,1 M con 25 mL de NH_3 0,1 M
   5) se mezclan 25 mL de HCl 0,1 M con 50 mL de acetato sódico 0,1 M
   Indica en qué caso se obtiene una disolución tampón
   a) en ningún caso
   b) en la disolución 5)
   c) en las disoluciones 4) y 5)
   d) en las disoluciones 1) y 2)
   e) en la disolución 3)

8. ¿Cuál es el pH de una disolución de hidróxido sódico 10^{-8} M?
   a) 8,00
   b) 12,03
   c) 7,00
   d) 6,00
   e) 7,02

9. Sabiendo que: $Ag^+(aq) + 2\ NH_3(aq) \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+(aq)$ k= $1{,}6 \cdot 10^7$
   Calcula la solubilidad del bromuro de plata en una disolución con una concentración de amoníaco en el equilibrio 1 M. ($K_{SP\ \textit{bromuro de plata}} = 5{,}01 \cdot 10^{-13}$)
   a) $7{,}1 \cdot 10^{-7}$ M
   b) $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ M
   c) $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ M
   d) $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ M
   e) $5{,}0 \cdot 10^{-13}$ M

10. El producto de solubilidad del ioduro de mercurio (II) en agua a 18 °C es $1{,}0 \cdot 10^{-28}$. ¿Cuál es su solubilidad en una disolución 0,01 M de ioduro potásico a 18 °C?
    a) $1{,}0 \cdot 10^{-24}$ M
    b) $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ M
    c) $2{,}9 \cdot 10^{-10}$ M
    d) $1{,}0 \cdot 10^{-28}$ M
    e) $1{,}0 \cdot 10^{-26}$ M

11. A la vista de los potenciales redox que se indican:

    $E^0 (Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44$ V $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{+2}) = 0{,}77$ V

    El potencial del par Fe^{3+}/Fe es:

    a) + 0,037 V
    b) – 0,037 V
    c) – 0,330 V
    d) + 0,330 V
    e) + 0,110 V

12. Considerando los siguientes potenciales:

    $E^0 (Co^3 /Co^{2+}) = 1{,}81$ V $E^0 (O_2/H_2O_2) = 0{,}68$ V $E^0 (O_2/H_2O) = 1{,}23$ V

    ¿Qué ocurre al preparar una disolución acuosa de Co^{3+}?

    a) no pasa nada
    b) se reduce el oxígeno del aire con formación de agua oxigenada
    c) se oxida el agua con desprendimiento de O_2
    d) se reduce el oxígeno del aire con formación de agua
    e) se reduce el agua con desprendimiento de hidrógeno

13. De las siguientes parejas de sustancias propuestas, indica la que está constituida por una especie que sólo puede actuar como oxidante y otra que sólo puede actuar como reductor:
    a) MnO, S^{2-}
    b) H_2O_2, S
    c) HNO_3, SO_3^{2-}
    d) HNO_3, S^{2-}
    e) ClO_3^-, S

14. Se introduce un electrodo de plata en una disolución saturada de cloruro de plata. Calcula el potencial del par Ag^+/Ag teniendo en cuenta:
    E^0 (Ag^+/Ag) = 0,8 V K_{SP} AgCl = $1{,}8 \cdot 10^{-10}$

    a) 0,81 V
    b) 1,09 V
    c) 0,51 V
    d) 0,73 V
    e) 0,62 V

15. Calcula pH de una disolución de ácido sulfúrico 0,1 M (k_{a2} ácido sulfúrico = $1{,}26 \cdot 10^{-2}$):

    a) 0,73
    b) 1,02
    c) 1,20
    d) 0,96
    e) 1,90

16. El pH de una disolución reguladora de NH_4Cl 1 M y NH_3 0.5 M es:
    (ion amonio: k_a= 6,3 10^{-10})·

    a) 9,2
    b) 8,9
    c) 9,5
    d) 4,8
    e) 7,0

17. Un procedimiento para obtener flúor en el laboratorio es:
    a) reducir con litio una disolución acuosa de fluoruro cálcico
    b) oxidar con permanganato potásico una disolución acuosa de fluoruro cálcico
    c) electrólisis de disoluciones acuosas de fluoruros solubles
    d) electrólisis de fluoruros sólidos fundidos
    e) ninguno de los procedimientos anteriores

18. Un procedimiento para obtener nitrógeno en el laboratorio es:
    a) pasar una corriente de aire a través de ácido sulfúrico concentrado y caliente
    b) pasar una corriente de aire a través de una disolución de $KMnO_4$
    c) calentar una mezcla de NH_4Cl y $NaNO_2$ sólidos
    d) adicionar una disolución de NaOH sobre una disolución de NH_4Cl
    e) pasar una corriente de H_2 y aire a través de una disolución de Na_2SO_3

19. Las propiedades ácido-base de los óxidos CaO, Al_2O_3, ZnO, CrO_3, SO_2 son:
    a) básico, básico, básico, ácido, ácido
    b) básico, anfótero, básico, ácido, ácido
    c) básico, anfótero, anfótero, ácido, ácido
    d) básico, anfótero, anfótero, básico, ácido
    e) básico, ácido, anfótero, ácido, ácido

20. Un elemento Z tiene la configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 5s^1$. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas?

1) el átomo Z se encuentra en su estado fundamental
2) el átomo Z se encuentra en un estado excitado
3) al pasar el electrón del orbital 4s al 5s se emite energía luminosa que da lugar a una línea en el espectro de emisión
4) el elemento Z es del grupo de los metales alcalinos
5) el elemento Z es del 5º período del sistema periódico

   a) 1, 2 y 3
   b) 2, 3 y 5
   c) 2 y 4
   d) 2, 4 y 5
   e) 2 y 5

21. Los números atómicos de cuatro elementos son 9, 17, 35 y 53. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas?

1) los elementos pertenecen al mismo grupo del sistema periódico
2) los elementos pertenecen a un mismo período
3) sus radios crecen desde el 9 hasta el 53
4) su carácter oxidante crece desde el 9 hasta el 53
5) su carácter es eminentemente no metálico

   a) 1 y 2
   b) 1 y 3
   c) 1, 4 y 5
   d) 1, 3 y 5
   e) 2 y 4

22. En el ión $[BH_4]^-$ todas las distancias de enlace B–H son iguales, así como también lo son todos los ángulos H–B–H. Por tanto, se puede esperar que:

   a) la molécula sea cuadrada con el átomo de boro situado en el centro
   b) la molécula sea tetraédrica con el átomo de boro situado en el centro
   c) la molécula adopte la forma de una pirámide de base cuadrada
   d) el boro tenga una hibridación sp^2
   e) esta molécula cargada negativamente tenga un momento dipolar diferente de cero

23. ¿Cuáles de las siguientes moléculas tienen carácter polar?

1. CH_4 2. CH_3Cl 3. NH_3 4. HCN 5. CO_2

   a) 2, 3, 4 y 5
   b) 1, 2 y 3
   c) 2, 3 y 4
   d) 1, 2, 4 y 5
   e) 2, 3 y 5

24. ¿Cuál o cuáles de las siguientes especies contienen algún enlace triple?

1. HCN 2. CH_3NO_2 3. $CH_3CH_2NH_2$ 4. ClF_3 5. SO_2

   a) 1
   b) 5
   c) 2 y 4
   d) 1 y 2
   e) 3 y 5

25. El hierro se obtiene por reducción del óxido de hierro (III) mineral con carbón, que es oxidado a dióxido de carbono. Determina, haciendo uso de los datos termodinámicos, a partir de qué temperatura puede producirse el proceso, si la presión parcial del dióxido de carbono es 1 atm.

    Datos: $\Delta_f H°(Fe_2O_3)$= -821 kJ mol^{-1}; $\Delta_f H°(CO_2)$= -393 kJ mol^{-1}; S°(Fe_2O_3)= 88,8 J K^{-1} mol^{-1}
    S°(CO_2)= 217,4 J K^{-1} mol^{-1}; S°(C)= 5,72 J K^{-1} mol^{-1}; S°(Fe)= 27,12 J K^{-1} mol^{-1}

    a) no puede determinarse sin conocer la entalpía del C y del Fe
    b) 1200 K
    c) 2400 K
    d) 818 K
    e) 298 K

26. La termodinámica nos describe la posibilidad de que tenga lugar un determinado proceso según el signo de ΔH y de ΔS. Si estamos estudiando unos procesos que tienen los signos de ΔH y de ΔS que se indican en la tabla:

Proceso	**ΔH**	**ΔS**
(I)	-	+
(II)	+	-
(III)	-	-
(IV)	+	+

¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

    a) el proceso (I) es espontáneo y el proceso (II) tiene la posibilidad de serlo
    b) los procesos (II) y (III) son espontáneos y el proceso (IV) tiene la posibilidad de serlo
    c) el proceso (III) es espontáneo y los procesos (I) y (II) tienen la posibilidad de serlo
    d) el proceso (IV) es espontáneo y el proceso (I) tiene la posibilidad de serlo
    e) el proceso (I) es espontáneo y los procesos (III) y (IV) tienen la posibilidad de serlo

27. Determina la temperatura de ebullición del agua a una presión de 100 mm Hg si se supone que la variación estándar de entalpía se mantiene constante al variar la temperatura.

    Datos: Δ_f H° (298 K) en kJ mol^{-1}: H_2O (l)= -284,3 ; H_2O (v)= -241,8;

    a) 13 °C
    b) 83 °C
    c) 34 °C
    d) 52 °C
    e) 135°C

28. Indica cuáles de los siguientes procesos implican un aumento de entropía del sistema:

    1) disolución del NaCl en agua.
    2) congelación del agua.
    3) evaporación del etanol.
    4) disolución del N_2 en agua.
    5) sublimación del I_2.

    a) 1, 2 y 3
    b) 1, 3 y 4
    c) 1, 3 y 5
    d) 3, 4 y 5
    e) 2, 3 y 4

29. Ordena los siguientes sólidos iónicos según su energía reticular suponiendo que tienen el mismo valor de la constante de Madelung: 1) KBr, 2) CaO, 3) CsBr, 4) $CaCl_2$.
    a) 1<3<4<2
    b) 3<1< 4<2
    c) 3<1<2<4
    d) 1 < 3 < 2 < 4
    e) 4< 1 < 3 < 2
30. Según el modelo atómico de Bohr, el electrón del átomo de hidrógeno está situado en unas determinadas "órbitas estacionarias" en las que se cumple que $m_e v_e r = nh/2\pi$, siendo m_e, v_e, r y n la masa del electrón, su velocidad, el radio de la órbita y el número cuántico principal, respectivamente. Además, en esas órbitas la fuerza de atracción entre el protón y el electrón es igual a la masa del electrón por su aceleración normal, es decir, $k\frac{e^2}{r^2} = m_e\frac{v_e^2}{r}$, siendo e la carga del electrón y k la constante de Coulomb. Con estos datos, puede demostrarse que a medida que n aumenta…
    a) la velocidad del electrón y el radio de la órbita aumentan
    b) la velocidad del electrón y el radio de la órbita disminuyen
    c) la velocidad del electrón aumenta y el radio de la órbita disminuye
    d) el radio de la órbita aumenta y la velocidad del electrón disminuye
    e) el radio de la órbita aumenta y la velocidad del electrón se mantiene constante
31. Un metal emite electrones con una energía cinética de 3 eV cuando se ilumina con luz de longitud de onda $1,5\ 10^{-7}$ m. ¿Cuál es el valor de la frecuencia umbral de ese metal? ($c=3\cdot10^{8}$ m/s, $h=6,63\cdot10^{-34}$ J·s y $e=1,6\cdot10^{-19}$ C)
    a) $1,28\cdot10^{15}\ s^{-1}$
    b) $2,00\cdot10^{15}\ s^{-1}$
    c) $8,47\cdot10^{-19}\ s^{-1}$
    d) $4,83\cdot10^{-19}\ s^{-1}$
    e) $5,25\cdot10^{15}\ s^{-1}$
32. ¿Cuántos electrones diferentes pueden existir con n=4, l=3 y $m_s=-1/2$?
    a) uno
    b) seis
    c) siete
    d) doce
    e) catorce
33. Las especies H, He^+ y Li^{2+} son isoelectrónicas. ¿Cuál posee mayor energía de ionización y cuál mayor radio?
    a) mayor energía de ionización el H y mayor radio el Li^{2+}
    b) mayor energía de ionización el He^+ y mayor radio el Li^{2+}
    c) mayor energía de ionización el Li^{2+} y mayor radio el H
    d) mayor energía de ionización el Li^{2+} y mayor radio el Li^{2+}
    e) los tres tienen igual energía de ionización e igual radio
34. El orden de las primeras energías de ionización de los elementos B, C, N, O y F es:
    a) F<O<N<C<B
    b) B<C<O<N<F
    c) B<C<N<O<F
    d) C<B<N<O<F
    e) No varía

35. Se tiene la reacción $N_2O\ (g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$, con ΔH^0=-81,6 kJ y ΔS^0=75,3 J/K. Con estos datos, puede afirmarse que:
    a) al formarse 32 g de O_2 en condiciones estándar se desprenden 81,6 kJ
    b) la reacción sólo será espontánea para temperaturas mayores que 298 K
    c) la reacción sólo será espontánea para temperaturas menores que 298 K
    d) la reacción será espontánea a cualquier temperatura
    e) la reacción seguirá una cinética de orden uno

36. A una cierta temperatura la entalpia de combustión de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es -2816,8 kJ/mol y la del etanol, (C_2H_5OH), es -1366,9 kJ/mol. A esa temperatura, la entalpia correspondiente a la formación de un mol de etanol según la reacción $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ es:
    a) 83,0 kJ
    b) -83,0 kJ
    c) -166,0 kJ
    d) -41,5 kJ
    e) 41,5 kJ

37. Un sistema recibe una cantidad de calor de 3000 cal y el sistema realiza un trabajo de 5 kJ. ¿Cuál es la variación que experimenta su energía interna? (1 cal = 4,18 J)
    a) aumenta en 8000 J
    b) disminuye en 2000 J
    c) disminuye en 7540 J
    d) aumenta en 17540 J
    e) aumenta en 7540 J

38. La constante de velocidad de la reacción $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ es $3 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$.
    Para esta reacción puede afirmarse que:
    a) la velocidad de la reacción es directamente proporcional al cuadrado de la concentración de N_2O_5
    b) el tiempo necesario para que la concentración inicial de N_2O_5 se reduzca a la mitad vale 231 s
    c) el tiempo necesario para que la concentración inicial de N_2O_5 se reduzca a la mitad es mayor cuanto mayor es dicha concentración inicial
    d) la reacción es de orden uno respecto al O_2
    e) el orden global de la reacción es siete

39. Indica de qué tipo es la siguiente reacción:

$$H_3C\text{−}N(CH_3)_2 \ + \ CH_3I \longrightarrow H_3C\text{−}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3\ I^{\ominus}$$

    a) adición
    b) eliminación
    c) sustitución
    d) oxidación-reducción
    e) deshidratación

40. Indica qué tipo de isomería presenta el siguiente compuesto orgánico:

$$CH_2{=}CHCH(Br)CH_3$$

    a) isomería cis-trans
    b) cuatro isómeros
    c) isomería óptica
    d) tres isómeros
    e) no presenta isomería

41. Indica cuál es la respuesta correcta respecto de la siguiente reacción:

$$CH_3CH_2COOMe + NaOH \longrightarrow$$

   a) es una reacción de eliminación y el producto mayoritario es el 2-propenoato de metilo
   b) es una reacción de sustitución y el producto mayoritario es el propanol
   c) es una reacción de saponificación y los productos mayoritarios son ácido propanoico y metóxido sódico
   d) es una reacción de saponificación y los productos mayoritarios son propanoato sódico y metanol.
   e) ninguna de las respuestas anteriores es correcta

42. El producto mayoritario que se obtendrá al deshidratar el 1-metilciclohexan-1-ol es:
   a) 3-metilciclohexeno
   b) metilenciclohexeno
   c) 1-metilciclohexeno
   d) 4-metiliclohexeno
   e) ciclopentanol

43. ¿Cuántos isómeros diferentes se formarán en la reacción de nitración del o-xileno (1,2-dimetilbenceno)
   a) 2
   b) 3
   c) 4
   d) 1
   e) no se formará ningún isómero diferente

44. ¿Cuál de los siguientes compuestos es un nitrilo?
   a) $CH_3CH_2NH_2$
   b) CH_3CONH_2
   c) $CH_3CH{=}NOH$
   d) CH_3CH_2CN
   e) $CH_3CH_2CH{=}NH$

45. ¿Qué compuesto de los siguientes se obtendrá por reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol?
   a) $CH_3CH_2COOCH_3$
   b) $CH_3OCH_2CH_2COOH$
   c) CH_3COCH_2OCH3
   d) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
   e) $CH_3CH_2OCH_2OCH_3$



XXI OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Castelló de la Plana, 1 al 4 de Mayo de 2008







Examen de Problemas

INSTRUCCIONES

A. La duración de la prueba será de 3 horas
B. Contesta a todas las preguntas en este cuadernillo
C. No se permite la utilización de libros de texto o Tabla Periódica.

PROBLEMA 1.

1. En las tablas de potenciales estándar de reducción de los diferentes pares redox (en medio ácido) encontramos los valores siguientes:
   $E°(H_2O_2/H_2O)$= 1,77 V $E°(O_2/H_2O_2)$= 0,68 V.

   a) (**10 puntos**) Escribe las semi-reacciones ajustadas que muestran el comportamiento del agua oxigenada como oxidante y como reductora.

$H_2O_{2(ox)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ (1) H_2O_2 : oxidante ya que se reduce

$H_{2}O_{2(red)} \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$ (2) H_2O_2 : reductor ya que se oxida

b) (**10 puntos**) ¿Es espontánea la descomposición del H_2O_2? Justifícalo.

Si. Reacción global: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ (f.e.m. = 1,77 -0,68 =1,09 V > 0)

c) (**10 puntos**) ¿Cómo puede explicarse que el agua oxigenada sea un producto corriente, que permanece sin descomponerse durante tiempos bastante largos?



El agua oxigenada se descompone naturalmente, pero la reacción es muy lenta: H_2O_2 es **metaestable**

2. (**15 puntos**) El potencial estándar del par Fe^{3+}/Fe^{2+} es 0,77 V. Demuestra que la presencia de iones Fe^{3+} puede favorecer la descomposición del agua oxigenada mediante otra reacción, y que posteriormente, la especie reducida formada pueda regenerar Fe^{3+} por acción de otra molécula de H_2O_2, actuando el Fe^{3+} como catalizador.

Podemos esperar las dos reacciones naturales siguientes:

$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow 2H^+ + O_2 + 2Fe^{2+}$ (3) fem = 0,77 – 0,68 = 0,09 V > 0
$H_2O_2 + 2H^+ + 2Fe^{2+} \rightarrow 2H_2O + 2Fe^{3+}$ (4)) fem = 1,77 – 0,77 = 1,00 V > 0

Balance: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

3. Se ha realizado la descomposición del agua oxigenada en presencia de iones Fe^{3+} a temperatura constante. Para ello se utilizó una muestra de 10,0 mL de una concentración $[H_2O_2]$= 6,0 10^{-2} mol L^{-1} (se considera que el volumen V de la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno se mantiene constante y que el volumen molar de un gas a esa temperatura es V_m = 24,0 L mol^{-1}). Se añadió el catalizador y se anotaron a diversos instantes t el volumen de oxígeno $V(O_2)$ desprendido. Los resultados se recogen en la tabla siguiente:

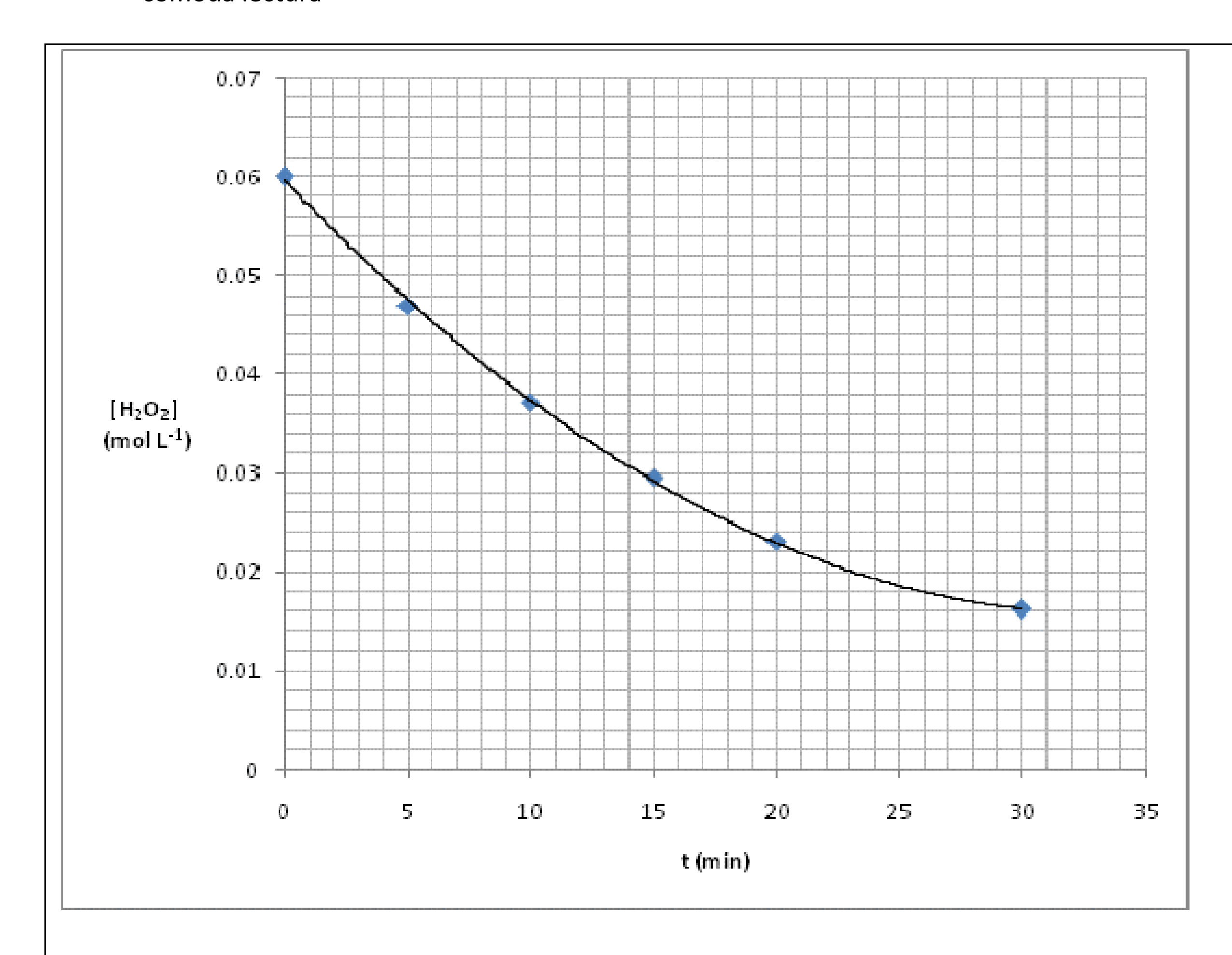
t (min)	0	5	10	15	20	30
$V(O_2)$ formado (mL)	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,26

a) (**15 puntos**) Obtén la concentración de $[H_2O_2]$ restante (mol L^{-1}) a partir de los volúmenes de oxígeno de la tabla, para cada uno de los valores de t.

t (min)	0	5	10	15	20	30
$V(O_2)$ formado (mL)	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,26
$[H_2O_2]$ restante (mol L^{-1}):	0,060	0,047	0,03717	0,02958	0,02317	0,01617

Cálculos necesarios para obtener el $[H_2O_2]$ restante (mol L^{-1})
nº de moles de O_2 = $V(O_2)$ (mL) / 24000 (mL)
C = $[H_2O_2]$ inicial = $[H_2O_2]$ restante + $[H_2O_2]$ descompuesto
$[H_2O_2]$ descompuesto = 2 ·nº de moles de O_2 / 0,01 (L).
Luego:
$[H_2O_2]$ restante = C – (2 /0,01)·$V(O_2)$ (mL) / 24000

b) (**10 puntos**) Representa los valores de [H_2O_2] restante en función del tiempo en el papel cuadriculado.
Comentario: Las escalas de ambos ejes deben ser claramente legibles y su tamaño debe permitir una cómoda lectura



c) (**10 puntos**) Escribe la definición de la velocidad de descomposición del H_2O_2 (velocidad instantánea o diferencial).

$v = -d[H_2O_2] /dt$

d) (**10 puntos**) Deduce de la curva anterior el valor de la velocidad de desaparición del H_2O_2 (en mol L^{-1} min^{-1}) a $t_0 = 0$ y a $t_{15} = 15$ min.

$v_0 = -d[H_2O_2] /dt = (0,060-0,047) / 5 = 0,0026$ (mol L^{-1} min^{-1})

$v_{15} = -d[H_2O_2] /dt = (0,03717-0,02958) / 10 = 0,0014$ (mol L^{-1} min^{-1})

e) (**10 puntos**) Determina el tiempo o periodo de semi-reacción.

El tiempo de semi-reacción es el tiempo necesario para que la concentración inicial (0,06) se reduzca a la mitad (0,03). A partir de la gráfica puede observarse que la concentración de agua oxigenada es 0,03 mol·L^1 para un tiempo de 15 min



XXI OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Castelló de la Plana, 1 al 4 de Mayo de 2008







Examen de Problemas

INSTRUCCIONES

A. La duración de la prueba será de 3 horas
B. Contesta a todas las preguntas en este cuadernillo
C. No se permite la utilización de libros de texto o Tabla Periódica.

PROBLEMA 2.

1 Desde el momento en que se pone en marcha la síntesis de Haber-Bosch para la fabricación del amoníaco, el ácido nítrico se prepara por el método Ostwald. El proceso consta de tres etapas:

a) Combustión catalítica del amoníaco para formar NO. El amoníaco mezclado con aire, se pone en contacto con el catalizador sólido, que es una malla de platino con un 10 % de rodio, a 800 ºC y 1 atm.

a) $NH_3(g) + O_2(g) \longrightarrow NO(g) + H_2O(g)$

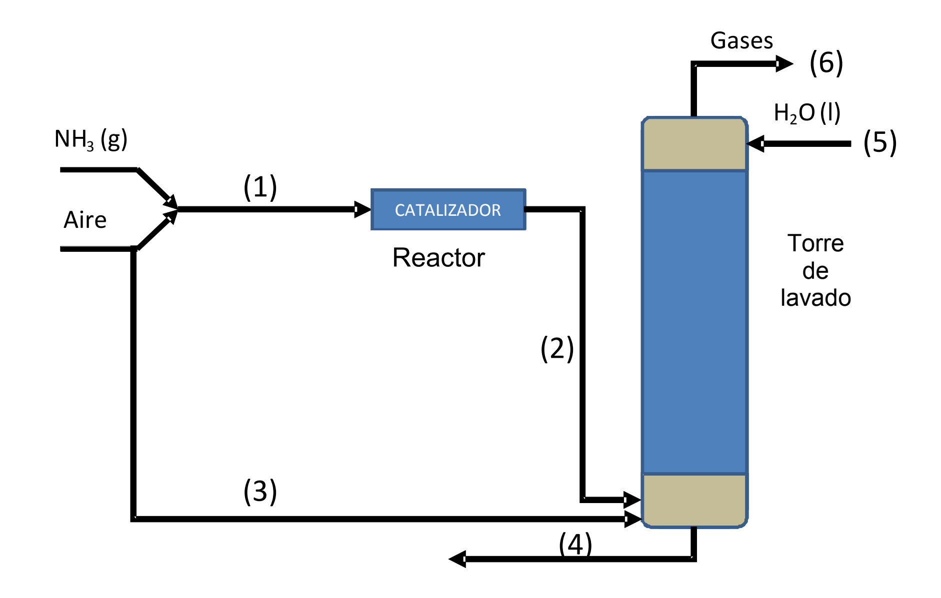
b) Oxidación del NO a NO_2. Con nuevo aporte de aire el NO se oxida a NO_2

b) $NO(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$

c) En presencia de agua el NO_2 se dismuta en HNO_3 y NO. El proceso tiene lugar al ponerse en contacto con agua el NO_2, en torres de lavado. El NO producido se oxida a NO_2 y sigue las mismas transformaciones.

c) $NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(ac) + NO(g)$

El diagrama de flujo simplificado es el siguiente:



a) (**20 puntos**) Escribe las reacciones ajustadas (a), (b) y (c) correspondientes a cada una de las tres etapas.

a) $4 \cdot (NH_3(g) + H_2O(g) \longrightarrow NO(g) + 5\ H^+ + 5e^-)$
$5 \cdot (O_2(g) + 4\ H^+ + 4e^- \longrightarrow 2\ H_2O(g)\ )$

(1) $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$

b) (2) $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$

c) $2 \cdot (\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(ac) + H^+ + 1e^-)$
$1 \cdot (\ NO_2(g) + 2\ H^+ + 2e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(l))$

(3) $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g)$

b) (**10 puntos**) Escribe una reacción química global ajustada para las etapas b) y c).

$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g)$
$NO(g) + ½\ O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$

(4) $2\ NO_2(g) + H_2O(l) + ½\ O_2(g) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac)$

Sumando las ecuaciones (2) y (4) queda:

(5) $4\ NO(g) + 2\ H_2O(l) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 4\ HNO_3(ac)$

c) (**10 puntos**) Escribe una reacción química ajustada correspondiente al proceso global. Considera que el vapor de agua producido en la etapa (a) condensa en la torre de lavado y toda el agua es líquida.

Sumando las ecuaciones (1) y (5) queda:

$$4\ NH_3(g) + 8\ O_2(g) \longrightarrow 4\ HNO_3(ac) + 4\ H_2O(l)$$

y simplificando:

$$NH_3(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow HNO_3(ac) + H_2O(l)$$

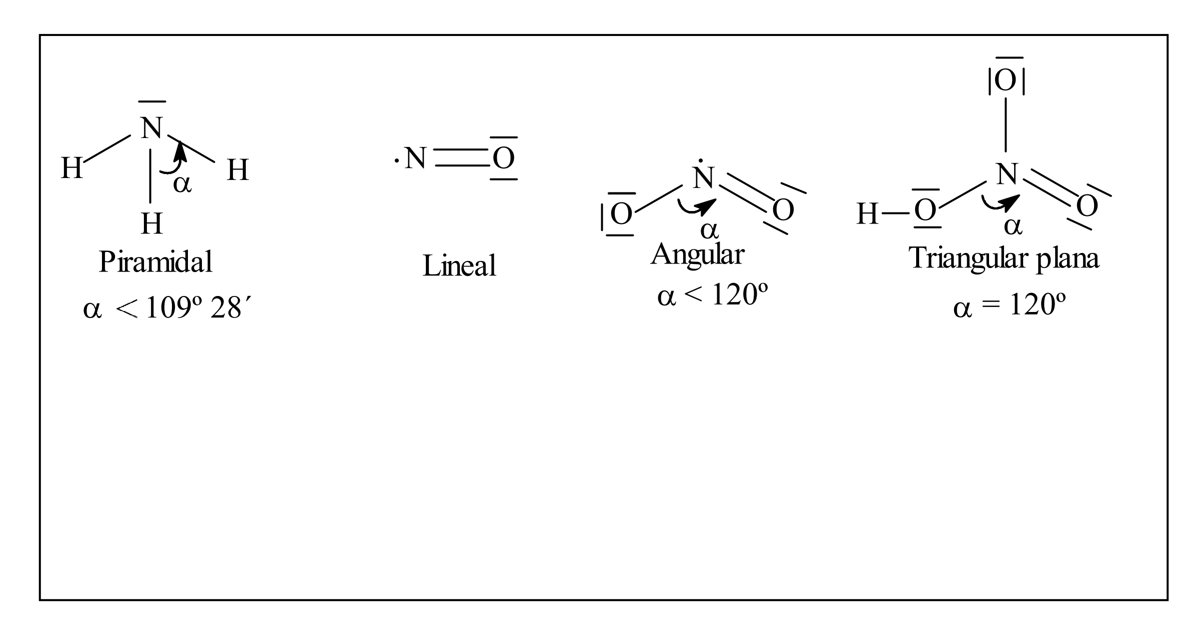
que es la ecuación global representativa del proceso

2 Contesta a las siguientes preguntas:

a) (**6 puntos**) Indica el estado de oxidación del nitrógeno en los compuestos: NH_3, NO, NO_2, HNO_3

	NH_3	NO	NO_2	HNO_3
Estados de oxidación del nitrógeno	-3	+2	+4	+5

b) (**8 puntos**) Dibuja las estructuras de Lewis de los compuestos anteriores y su forma, justificando los ángulos de enlace.



3 En un proceso industrial, la corriente gaseosa (1), mezcla de amoníaco y aire, que entra en el reactor, tiene un caudal de 8118,0 m^3/h y una densidad de 1020,7 g/m^3 a 1 atm y 57 ºC.

a) (**6 puntos**) Calcula la masa molecular media de esta corriente gaseosa.

$$\text{Masa molecular media} = d\frac{RT}{P} = 1{,}0207\frac{0{,}082(273+57)}{1} = 27{,}62\ g/mol$$

b) (**15 puntos**) Expresa la composición de esta corriente gaseosa (1) (amoníaco, oxígeno y nitrógeno) en % en volumen y en % en masa. Aire: 80% N_2 y 20% O_2 en volumen.

100 moles de mezcla gaseosa contiene x moles de amoníaco y 100 – x moles de aire

$x \cdot 17 + 0{,}8(100-x)28 + 0{,}2(100-x)32 = 27{,}62 \cdot 100$; $x = 10$

El % en volumen coincide con el % en moles. En 100 moles de mezcla gaseosa hay 10 moles de amoníaco y 90 moles de aire (72 moles de N_2 y 18 moles de O_2)

Composición en volumen: 10% de amoníaco 72% de nitrógeno y 18% de oxígeno

Composición en peso:

10·17 = 170 g amoníaco ; (170/2762) · 100 = 6,155% en masa de amoníaco

72·28 = 2016 g nitrógeno ; (2016/2762) · 100 = 72,991% en masa de nitrógeno

18·32 = 576 g oxígeno ; (576/2762) · 100 = 20,854% en masa de oxígeno

total = 2762 g/100 moles

c) (**10 puntos**) Calcula los moles/h de NH_3, O_2 y N_2 de la corriente gaseosa (1) que entran en el reactor.

$$8118\,\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \times 1{,}020\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 8286\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}\ \text{de gases}$$

$$8286000\,\frac{\text{g}}{\text{h}} \times \frac{1\,\text{mol}}{27{,}62\,\text{g}} = 300000\,\frac{\text{mol}}{\text{h}}\ \text{de gases}$$

(10/100)·300000 = 30000 mol/h de NH_3
(72/100)·300000 = 216000 mol/h de N_2
(18/100)·300000 = 54000 mol/h de O_2

4 (**15 puntos**) Suponiendo la total conversión del NH_3 a NO, calcula la composición de la corriente gaseosa (2) a la salida del reactor y exprésala en % en peso y volumen.

$$30000\,\frac{\text{mol NH}_3}{\text{h}} \times \frac{5\text{ mol O}_2\text{ consumidos}}{4\text{ mol NH}_3} = 37500\,\frac{\text{moles O}_2\text{consumidos}}{\text{h}}$$

$$54000 - 37500 = 16500\ \frac{\text{moles O}_2\text{sobrantes}}{\text{h}}$$

$$30000\,\frac{\text{mol NH}_3}{\text{h}} \times \frac{1\text{ mol NO}}{1\text{ mol NH}_3} = 30000\,\frac{\text{moles NO formados}}{\text{h}}$$

$$30000\,\frac{\text{mol NH}_3}{\text{h}} \times \frac{6\text{ mol H}_2\text{O}}{4\text{ mol NH}_3} = 45000\,\frac{\text{moles H}_2\text{O formados}}{\text{h}}$$

Sustancia	moles/hora	gramos/hora	% volumen	% peso
NO	30000	30000·30=900000	9,576	10,862
O_2	16500	16500·32=528000	5,366	6,372
N_2	216000	216000·28=6048000	70,244	72,991
H_2O	45000	45000·18=810000	14,634	9,776
Total	307500	8286000		

XXI OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Castelló de la Plana, 1 al 4 de Mayo de 2008







Examen de Problemas

INSTRUCCIONES

A. La duración de la prueba será de 3 horas
B. Contesta a todas las preguntas en este cuadernillo
C. No se permite la utilización de libros de texto o Tabla Periódica.

PROBLEMA 3.

1. El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro que se puede producir durante procesos biológicos e industriales, siendo el más venenoso de los gases naturales (seis veces más letal que el monóxido de carbono). Este gas puede ser identificado en pequeñas concentraciones por su característico olor a *huevos podridos* (< 1 mg/kg). Sin embargo, a concentraciones superiores a 150 mg/kg produce una parálisis temporal de los nervios olfativos de la nariz, de manera que no se percibe su olor pudiendo dar lugar a un envenenamiento instantáneo y la muerte.

   De entre sus características físico-químicas cabe destacar que el sulfuro de hidrógeno es más denso que el aire y que su solubilidad en agua es del orden de 0,1 mol/L a 20°C, mostrando un comportamiento ácido (ácido sulfhídrico).

(**30 puntos**) Calcula el pH de una disolución saturada de H_2S en agua (Nota: debido al pequeño valor de las constantes de acidez se pueden realizar simplificaciones).

$$H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+ \qquad k_{a_1} = \frac{[HS^-]\cdot[H_3O^+]}{[H_2S]} = 9{,}6\times10^{-8}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+ \qquad k_{a2} = \frac{[S^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HS^-]} = 1{,}3\times10^{-14}$$

$$k_{a_2} \ll k_{a_1}$$

$$\begin{array}{ccccccc} H_2S & + & H_2O & \rightleftarrows & HS^- & + & H_3O^+ \\ 0{,}1-x & & & & x & & x \end{array}$$

$$9{,}6\times10^{-8} = \frac{x^2}{0{,}1-x} \Rightarrow x^2 + 9{,}6\times10^{-8}x - 9{,}6\times10^{-9} = 0$$

$$x = [H_3O^+] = 9{,}80\times10^{-5}\ M \Rightarrow pH = 4{,}01$$

si se simplifica x $\Rightarrow 9{,}6\times10^{-9} = x^2$

$$x = [H_3O^+] = 9{,}798\times10^{-5}\ M \Rightarrow pH = 4{,}01$$

2. Las sales del ácido sulfhídrico (sulfuros) se utilizan en numerosas aplicaciones, tanto industriales (pinturas, semiconductores,…) como clínicas (tratamientos dermatológicos). Uno de los usos conocidos del sulfuro de sodio es la eliminación del pelo de las pieles de vacuno en los procesos tradicionales de curtido. Las concentraciones de sulfuro requeridas para esta operación varían entre 2 y 3 % del peso de la piel. El coste medioambiental de estos procesos comporta unos vertidos de aguas residuales con un alto contenido en sólidos suspendidos, en materia orgánica y concentraciones elevadas de sulfuro. La normativa de vertido de aguas, que regula en cada cuenca los niveles máximos que pueden contener las aguas de vertido, establece valores máximos de concentración para el sulfuro en aguas de 10 mg/L.

Un método clásico para la determinación de la concentración de sulfuro en aguas se basa en la oxidación del sulfuro a azufre elemental, mediante la adición de un exceso de iodo en medio ácido (tamponado a pH 5,5 con HAc/NaAc) y posterior valoración del exceso de iodo con tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$ que se oxida a tetrationato, $S_4O_6^{2-}$) utilizando almidón como indicador.

a) (**10 puntos**) Escribe y ajusta todas las reacciones que tienen lugar en el método de determinación indicado.

$$H_2S + I_2 \rightleftarrows 2\ HI + S \qquad \left(S^{2-} + I_2 \rightleftarrows 2\ I^- + S\right)$$

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

b) (**20 puntos**) Calcula la concentración de H_2S en un agua residual procedente de una curtiduría que se ha analizado según el siguiente procedimiento: a 200 mL de muestra de agua acidificada a pH 5,5 se le añaden 20 mL de disolución de I_2 0,015 M, se agita un momento y se añaden 5 gotas de disolución de almidón al 0,5%; la disolución se valora con tiosulfato sódico 0,02 M hasta desaparición del color azul, consumiéndose 17,8 mL.

$$\left(n_{I_2}\right)_{tot} = \left(n_{I_2}\right)_{reac} + \left(n_{I_2}\right)_{exc}$$

$$\left(n_{I_2}\right)_{tot} = \left(20\times10^{-3}\right)\times\ 0,015 = 3\times10^{-4}\ \text{moles de } I_2 \text{ totales}$$

$$2\times\left(n_{I_2}\right)_{exc} = n_{S_2O_3^{2-}}$$

$$\left(n_{I_2}\right)_{exc} = \frac{\left(17,8\times10^{-3}\right)\times0,02}{2} = 1,78\times10^{-4}\ \text{moles } I_2 \text{ exceso}$$

$$\left(n_{I_2}\right)_{reac} = \left(n_{I_2}\right)_{tot} - \left(n_{I_2}\right)_{exc} = 1,22\times10^{-4}\ \text{moles } I_2 \text{ reaccionan}$$

$$n_{H_2S} = \left(n_{I_2}\right)_{reac} = 1,22\times10^{-4}\ \text{moles } H_2S$$

$$c_{H_2S} = \frac{n_{H_2S}}{V} = \frac{1,22\times10^{-4}}{0,200} = 6,1\times10^{-4}\ \text{moles/L}$$

c) (**10 puntos**) Indica si el agua residual analizada cumple con la normativa de vertidos en cuanto al contenido de sulfuros.

$M_S = 32$

$$6{,}1\times10^{-4}\ \frac{\text{moles } H_2S}{L} \times 32\ \frac{\text{g } S^{2-}}{\text{mol } H_2S} \times \frac{1000\ \text{mg}}{1\ \text{g}} = 19{,}52\ \text{mg/L } S^{2-}$$

NO CUMPLE NORMATIVA

3. (**30 puntos**) La marcha analítica del sulfhídrico, que se ha utilizado durante más de un siglo para realizar la determinación cualitativa de cationes, se basa en las propiedades precipitantes del ion sulfuro, que dependen del pH del medio. A modo de ejemplo, se puede indicar que los iones Co^{2+} y Mn^{2+} se encuentran en el grupo III de dicha marcha donde precipitan ambos como sulfuros, para posteriormente redisolver uno de ellos en medio ácido.

   ¿Es posible la separación directa de Co (II) y Mn (II), ambos con concentración 0,01 M, por precipitación de sus correspondientes sulfuros en una disolución acuosa saturada de H_2S ajustando el pH con una disolución amortiguadora ácido acético 1 M / acetato de sodio 1 M (pH=4,74)?.

Disolución saturada H_2S

$$c_{H_2S} = 0{,}1\ M$$

$$c_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$[HS^-] + [S^{2-}] \ll [H_2S] \Rightarrow [H_2S] \simeq 0{,}1\ M$$

$$k_{a_1} = \frac{\left[HS^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[H_2S\right]} \qquad k_{a_2} = \frac{\left[S^{2-}\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[HS^-\right]}$$

$$k_{a_1} \cdot k_{a_2} = \frac{\left[S^{2-}\right]\left[H_3O^+\right]^2}{\left[H_2S\right]}$$

$$\left(9,6\times10^{-8}\right)\cdot\left(1,3\times10^{-14}\right) = 1,25\times10^{-25} = \frac{\left[S^{2-}\right]\cdot\left[H_3O^+\right]}{0,1}$$

$$\left[S^{2-}\right] = \frac{1,25\times10^{-22}}{\left[H_3O^+\right]^2} = \frac{1,25\times10^{-22}}{\left(1,8\times10^{-5}\right)^2} = 3,65\times10^{-13}\ M$$

$$K_{S_{CoS}} = \left[Co^{2+}\right]\cdot\left[S^{2-}\right] = 4,6\times10^{-21}$$

$$c_{Co}\times c_S = 0,01\times\left(3,65\times10^{-13}\right) = 3,65\times10^{-15} > K_{S_{CoS}} \Rightarrow \text{PRECIPITA}$$

$$K_{S_{MnS}} = \left[Mn^{2+}\right]\cdot\left[S^{2-}\right] = 9,7\times10^{-14}$$

$$c_{Mn}\times c_S = 0,01\times\left(3,65\times10^{-13}\right) = 3,65\times10^{-15} < K_{S_{MnS}} \Rightarrow \text{NO PRECIPITA}$$

Datos:	*ácido sulfhídrico*	$k_{a1} = 9,6\cdot10^{-8}$	$k_{a2} = 1,3\cdot10^{-14}$
	ácido acético	$k_a = 1,8\cdot10^{-5}$	
	sulfuro de cobalto (II)	$k_{SP} = 4,6\cdot10^{-21}$	
	sulfuro de manganeso (II)	$k_{SP} = 9,7\cdot10^{-14}$	
	masas atómicas relativas	*H = 1; S = 32*	



XXI OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Castelló de la Plana, 1 al 4 de Mayo de 2008







Examen de Problemas

INSTRUCCIONES

A. La duración de la prueba será de 3 horas
B. Contesta a todas las preguntas en este cuadernillo
C. No se permite la utilización de libros de texto o Tabla Periódica.

PROBLEMA 4.

El biodiesel es un biocombustible sintético líquido que se obtiene a partir de aceites vegetales o grasas animales naturales, y que se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del gasóleo obtenido del petróleo. El biodiesel está formado por los ésteres metílicos que se obtienen en la reacción de transesterificación de las grasas con metanol, como se indica en la siguiente reacción, que se lleva a cabo en presencia de cantidades catalíticas de hidróxido potásico.

$$\begin{array}{l} H_2C-O-C(=O)-C_{15}H_{31} \\ \quad | \\ HC-O-C(=O)-C_{15}H_{31} \\ \quad | \\ H_2C-O-C(=O)-C_{15}H_{31} \end{array} + CH_3OH \xrightarrow{KOH} \begin{array}{l} H_2C-OH \\ \quad | \\ HC-OH \\ \quad | \\ H_2C-OH \end{array} + C_{15}H_{31}-C(=O)-OCH_3$$

1. (**30 puntos**) Ajusta la reacción anterior y calcula la masa de biodiesel que se obtendrá a partir de 1250 kg de grasa.(Masas atómicas relativas: C=12, H=1, O=16, K=39)

$$\text{Triglicérido } (C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5 \;(806\ g/mol) + 3\ CH_3OH \xrightarrow{KOH} \text{glicerina } (H_2C{-}OH,\ HC{-}OH,\ H_2C{-}OH) + 3\ H_3CO{-}CO{-}C_{15}H_{31}\;(270\ g/mol)$$

$$\frac{1250\times 10^3\ g\ de\ grasa}{806 g/mol}\times\frac{3\ mol\ biodiesel}{1\ mol\ de\ grasa}\times 270\ g/mol = 1256{,}2\ kg\ biodiesel$$

2. (**30 puntos**) Cuando se emplea KOH como catalizador se obtiene un subproducto de naturaleza jabonosa. ¿Cuál es la estructura química de este compuesto? ¿Cómo se forma?

1) $R{-}CO{-}OR' + KOH \longrightarrow \left[R{-}C(OK)(OH){-}OR'\right] \longrightarrow R{-}CO{-}OH + KOR'$

2) $R{-}CO{-}OH + KOR' \longrightarrow R{-}CO{-}OK + R'OH$

$R{-}CO{-}OR' + KOH \longrightarrow R{-}CO{-}OK + R'OH$

jabón

3. (**40 puntos**) La preparación del biodiesel se puede llevar a cabo por reacción con metanol en presencia de cantidades catalíticas de metóxido sódico ($NaOCH_3$). El metóxido de sodio se puede generar por adición de sodio metálico en metanol, en un proceso químico en el que se produce la oxidación del sodio y se forma hidrógeno molecular. Escribe la reacción ajustada de este proceso y calcula la cantidad de hidrógeno gas que se formará en condiciones normales cuando 50 g de sodio se hacen reaccionar con 300 mL de metanol. (Masas atómicas relativas: Na=23, C=12, H=1, O=16). Densidad metanol= 0,79 g/mL

La ecuación redox es la que se indica. El sodio metálico se oxida dando lugar a la formación del catión sodio y a un electrón, que es aceptado por el metanol para formar el anión metóxido e hidrógeno molecular.

$$Na \longrightarrow Na^{+} + 1e^{\ominus} \quad \text{(oxidación)}$$

$$CH_3OH + 1e^{\ominus} \longrightarrow CH_3O^{\ominus} + 1/2\ H_2 \quad \text{(reducción)}$$

$$CH_3OH + Na \longrightarrow NaOCH_3 + 1/2\ H_2$$

$$\frac{50\ g\ Na}{23 g/mol} = 2{,}174\ mol\ Na\ (reactivo\ limitante)$$

$$\frac{300\ mL\ MeOH}{39 g/mol} \times 0{,}79 g/mL = 7{,}406\ mol\ MeOH$$

$$2{,}174 molNa \times \frac{1\ mol\ H_2}{2\ mol\ Na} \times 22{,}4\ L/mol = 24{,}35\ L\ H_2$$









Hoja de Respuestas Examen de Cuestiones

INSTRUCCIONES

	Bien		Mal				
Marca correctamente:							

	A	B	C	D	E
1	X				
2			X		
3			X		
4		X			
5		X			
6					X
7		X			
8					X
9				X	
10	X				
11		X			
12			X		
13				X	
14			X		
15				X	
16		X			
17				X	
18			X		
19			X		
20			X		
21				X	
22		X			
23			X		

	A	B	C	D	E
24	X				
25				X	
26					X
27				X	
28			X		
29		X			
30				X	
31	X				
32			X		
33			X		
34		X			
35				X	
36				X	
37					X
38		X			
39			X		
40			X		
41				X	
42			X		
43	X				
44				X	
45	X				

XXII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
Avila, 17 al 19 de Abril de 2009







Examen de Cuestiones

Conteste en la **Hoja de Respuestas**.
Sólo hay una respuesta correcta para cada cuestión.
Cada respuesta correcta se valorará con 1 punto y las incorrectas con 0,25 negativo.

1. ¿Cuál es la concentración de iones K^+ en una disolución formada al mezclar 25,0 mL de K_2SO_4 0,500 M con 30,0 mL de K_3PO_4 0,150 M?
A. 0,50 M
B. $3,85 \times 10^{-2}$ M
C. $1,70 \times 10^{-2}$ M
D. 0,650 M
E. 0,325 M

2. Sabiendo que el porcentaje de agua de cristalización en la sal $CoCl_2 \cdot xH_2O$ es 45,45%, ¿cuál es el valor de x?
A. 2
B. 3
C. 4
D. 5
E. 6
Masas atómicas: O = 16; Cl = 35,5; Co = 58,9

3. El ciclohexanol, $C_6H_{11}OH(l)$, calentado con ácido sulfúrico o fosfórico, se transforma en ciclohexeno, C_6H_{10} Si a partir de 75,0 g de ciclohexanol se obtienen 25,0 g de ciclohexeno, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$C_6H_{11}OH(l) \rightarrow C_6H_{10}(l) + H_2O(l)$$

¿Cuál ha sido el rendimiento de la reacción?
A. 25,0 %
B. 82,0 %
C. 75,5 %
D. 40,6 %
E. 33,3 %
Masas atómicas: C = 12; O = 16

4. ¿Cuántos gramos de $H_2(g)$ se producen al reaccionar 2,50 g de Al con 100 mL de disolución de HCl 2,00M?

A. 0,20 g
B. 0,10 g
C. 0,28 g
D. $6{,}67 \times 10^{-2}$ g
E. $9{,}26 \times 10^{-2}$ g

Masa atómica: Al = 27

5. La energía de un fotón procedente de un láser de argón ionizado, Ar^+, que emite a una longitud de onda de 514,5 nm es:

A. $3{,}86 \times 10^{-17}$ Datos: $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J s; $c = 2{,}998 \times 10^{8}$ m s^{-1}
B. $3{,}86 \times 10^{-19}$
C. $1{,}28 \times 10^{-36}$
D. $1{,}28 \times 10^{-27}$
E. $1{,}00 \times 10^{-17}$

6. El número de electrones desapareados en un ion de Cu^+ (Z = 29) en su estado fundamental es:

A. 0
B. 1
C. 2
D. 3
E. 5

7. ¿Cuál de los siguientes procesos requiere mayor energía?

A. $Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-$
B. $Na^+(g) \rightarrow Na^{2+}(g) + e^-$
C. $Cs(g) \rightarrow Cs^+(g) + e^-$
D. $Cs^+(g) \rightarrow Cs^{2+}(g) + e^-$
E. $K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-$

8. ¿Cuál de los siguientes conjuntos de números cuánticos corresponde a un electrón en el orbital 5*d*?

A. $n = 5; l = 4; m_l = -4; m_s = 1/2$
B. $n = 5; l = 2; m_l = -2; m_s = 1/2$
C. $n = 5; l = 1; m_l = -1; m_s = 1/2$
D. $n = 5; l = 3; m_l = -4; m_s = 1/2$
E. $n = 5; l = 3; m_l = -3; m_s = 1/2$

9. ¿Cuál de los siguientes elementos tiene mayor conductividad eléctrica?

A. Be
B. Al
C. K
D. P
E. C

10. ¿Cuál de las siguientes especies químicas es diamagnética?

A. Átomos de Li
B. Iones Cl^-

C. Átomos de F
D. Atomos de S
E. Atomos de O

11. ¿Cuáles de las siguientes moléculas son polares?
1. CO_2 2. BF_3 3. PH_3 4. CCl_4 5. PCl_5
A. Sólo 3
B. 1 y 2
C. 3 y 4
D. 3, 4 y 5
E. 3 y 5

12. Las moléculas diatómicas homonucleares, O_2, N_2, F_2, Cl_2, se encuentran ordenadas en sentido creciente de longitud de enlace :
A. O_2, N_2, Cl_2, F_2
B. Cl_2, N_2, F_2, O_2
C. F_2, O_2, Cl_2, N_2
D. N_2, O_2, F_2, Cl_2
E. O_2, N_2, F_2, Cl_2

13. ¿En cuál de las siguientes especies químicas el átomo central tiene solamente un par de electrones no enlazantes?
A. PCl_5
B. H_2O
C. NH_3
D. $CHCl_3$
E. $BeCl_2$

14. Cuando se evapora el cloroformo, $CHCl_3$, ¿cuáles son las fuerzas intermoleculares que se deben vencer?
I. Fuerzas de dipolo-dipolo. II. Fuerzas de dispersión. III. Fuerzas de enlace de hidrógeno.
A. Sólo I
B. Sólo II
C. Sólo III
D. I y II
E. II y III

15. Cuando se ordenan las siguientes sustancias: CO_2, BN, C_6H_6, NaCl en orden creciente de puntos de ebullición, el orden correcto es:
A. CO_2, C_6H_6, BN, NaCl
B. C_6H_6, CO_2, BN, NaCl
C. CO_2, C_6H_6, NaCl, BN
D. CO_2, BN, C_6H_6, NaCl
E. C_6H_6, CO_2, NaCl, BN

16. El punto de ebullición normal del isooctano (C_8H_{18}), un componente de la gasolina, es 99,2 °C y su entalpía de vaporización, ΔH°_{vap} es 35,76 kJ mol^{-1}. La presión de vapor a 30 °C es:
A. 0,002 atm

B. 14,0 atm
C. 0,071 atm
D. 0,020 atm
E. 2,6 atm
$R = 8{,}314\ J\ K^{-1}mol^{-1}$

17. Se desea preparar $O_2(g)$ con una densidad de 1,5 g/L a la temperatura de 37 °C. ¿Cuál debe ser la presión del gas?
A. 0,142 atm
B. 0,838 atm
C. 0,074 atm
D. 1,19 atm
E. $7{,}11 \times 10^{-2}$ atm
$R = 0{,}082\ atm\ LK^{-1}mol^{-1}$

18. Dos recipientes con el mismo volumen contienen 100 g de CO_2 y 100 g de CH_4 respectivamente, a la misma temperatura. Se puede afirmar que en ambos recipientes
A. Hay el mismo número de moles.
B. Las moléculas tienen la misma energía cinética media.
C. Las moléculas tienen la misma velocidad media.
D. Las moléculas tienen la misma energía cinética media y la misma velocidad media.
E. Existe la misma presión.

19. Para la siguiente reacción se conoce la entalpía de reacción:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H^o = -114{,}1\ kJ$$

Se puede afirmar que esta reacción es:
A. No espontánea a cualquier temperatura
B. Espontánea a cualquier temperatura.
C. Espontánea sólo a temperaturas bajas.
D. Espontánea sólo a temperaturas altas.
E. Endoentrópica.

20. ¿Cuánto calor, expresado en kJ, se desprende en la combustión de 50,0 L de $C_4H_{10}(g)$ medidos en condiciones estándar (25 °C y 1 atm). $\Delta H_{comb}(C_4H_{10}) = -2877\ kJ\ mol^{-1}$
A. $1{,}438 \times 10^3$ kJ
B. $5{,}887 \times 10^3$ kJ
C. $2{,}877 \times 10^3$ kJ
D. $1{,}438 \times 10^5$ kJ
E. $2{,}877 \times 10^5$ kJ

21. Determine el calor de reacción del siguiente proceso:

$$3C(grafito) + 4H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$$

Datos de ΔH^o(combustión), kJ mol^{-1}: $C_3H_8(g) = -2219{,}9$; C(grafito) = –393,5; $H_2(g) = -285{,}8$
A. + 4544 kJ
B. –4544 kJ
C. +104 kJ
D. –104 kJ

E. −208 kJ

22. En un calorímetro, se determina el calor de neutralización haciendo reaccionar 10 mL de HNO_3 13 M con 350 mL de NaOH 0,5 M produciéndose un desprendimiento de calor de 7,54 kJ. La entalpía molar de neutralización, ΔH_N, es

A. −7,54 kJ
B. −58,0 kJ
C. −43,1 kJ
D. −3,77 kJ
E. −1,35 kJ

23. Para una reacción química.

A. La ecuación de velocidad $v = k\,[A][B]^2$ indica que las unidades de la constante cinética son $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
B. Las unidades de la velocidad dependen del orden de reacción.
C. La energía de activación es independiente de la temperatura pero varía con la presencia de un catalizador.
D. La velocidad de reacción puede aumentar o disminuir dependiendo del signo de la energía de activación.
E. Las unidades de la constante de velocidad siempre son $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$

24. Se prepara una disolución con $[Ag^+] = [Fe^{2+}] = 0{,}050$ M y $[Fe^{3+}] = 0{,}150$ M. Sabiendo que la constante de equilibrio para la siguiente reacción es $K_c = 2{,}98$

$$Ag^+ + Fe^{2+} \Leftrightarrow Ag(s) + Fe^{3+}$$

Se puede afirmar que

A. Se producirá una reacción de izquierda a derecha.
B. Se producirá una reacción de derecha a izquierda.
C. La reacción se encuentra en equilibrio.
D. No se puede predecir el sentido de la reacción.
E. Estos reactivos no pueden reaccionar.

25. Para la siguiente reacción: $NH_4HS(s) \Leftrightarrow NH_3(g) + H_2S(g)$, ¿cuál es el efecto de la adición de $NH_4HS(s)$ sobre la posición de equilibrio?

A. La reacción se desplaza hacia la derecha.
B. La reacción se desplaza hacia la izquierda.
C. No hay ningún cambio.
D. El valor de K_p aumenta.
E. Se necesitan datos termodinámicos de la reacción.

26. La constante de equilibrio, K_c, para la siguiente reacción es 56 a 900 K

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \Leftrightarrow SO_3(g)$$

¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $2SO_3(g) \Leftrightarrow 2SO_2(g) + O_2(g)$ a la misma temperatura?

A. $1{,}79 \times 10^{-2}$
B. $3{,}19 \times 10^{-4}$
C. $7{,}16 \times 10^{-2}$
D. $8{,}93 \times 10^{-3}$
E. $3{,}14 \times 10^{3}$

27. ¿En cuál de las siguientes reacciones un aumento del volumen de reacción favorece la formación de productos?

A. $2NO(g) + O_2(g) \Leftrightarrow 2NO_2(g)$

B. $CS_2(g) + 4H_2(g) \Leftrightarrow CH_4(g) + 2H_2S(g)$

C. $CO(g) + H_2O(g) \Leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

D. $4NH_3(g) + 5O_2(g) \Leftrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

E. $SO_2 + 1/2O_2 \Leftrightarrow SO_3$

28. ¿Qué volumen de H_2SO_4 0,50 M es necesario para neutralizar 25,0 mL de una disolución acuosa de NaOH 0,025 M?

A. 0,312 mL

B. 0,625 mL

C. 1,25 mL

D. 2,50 mL

E. 25,0 mL

29. ¿Cuál de los siguientes compuestos es anfótero?

A. H_2S

B. $Al(OH)_3$

C. $Ba(OH)_2$

D. H_3PO_3

E. $Ca(OH)_2$

30. ¿Cuál es la concentración de iones H^+ en una disolución de ácido benzoico $HC_7H_5O_2$ de concentración $5,0 \times 10^{-2}$ M en la que la concentración de benzoato, $C_7H_5O_2^-$, es 5×10^{-3} M? $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$

A. $1,8 \times 10^{-3}$

B. $5,6 \times 10^{-9}$

C. $5,0 \times 10^{-3}$

D. $6,3 \times 10^{-4}$

E. $6,3 \times 10^{-5}$

31. ¿Cuál de los siguientes compuestos no da una disolución ácida cuando se disuelve en agua?

A. KCl

B. CO_2

C. $AlCl_3$

D. $(NH_4)_2SO_4$

E. HCNO

32. ¿Cuál es la base conjugada del ion $H_2PO_4^-$?

A. OH^-

B. HPO_4^{2-}

C. H_3PO_4

D. PO_4^{3-}

E. H_3O^+

33. ¿Cuál es la solubilidad del hidróxido de magnesio en una disolución acuosa de pH 12,0?
El producto de solubilidad del hidróxido de magnesio es 1×10^{-11} a 25 ºC

A. 1×10^{-7} M
B. 1×10^{-9} M
C. 1×10^{-11} M
D. 1×10^{-2} M
E. $3{,}2 \times 10^{-6}$ M

34. El bórax es una sal de fórmula $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 10H_2O$ cuya hidrólisis es alcalina, de acuerdo con la siguiente reacción

$$B_4O_5(OH)_4^{2-} + 5H_2O \Leftrightarrow 4H_3BO_3 + 2OH^-$$

En la valoración de 5,0 mL de disolución saturada de bórax se gastan 21,0 mL de HCl 0,20 M a 50 ºC. La solubilidad del bórax a dicha temperatura es:

A. 0,001 M
B. 0.004 M
C. 0,21 M
D. 0,84 M
E. 0,42 M

35. ¿Cuál es el número de oxidación del Mn en la sal hidratada: $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

A. +1
B. +2
C. +3
D. +4
E. +5

36. Para estandarizar las disoluciones de $KMnO_4$ se utiliza el oxalato sódico, $Na_2C_2O_4(s)$. ¿Cuántos electrones se necesitan en la ecuación redox ajustada para esta valoración?

A. 2
B. 4
C. 5
D. 10
E. 12

37. Dados los siguientes potenciales estándar, ¿cuál de las siguientes especies es mejor agente oxidante?

$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$ $E^\circ = +2{,}866$ V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$ $E^\circ = +1{,}358$ V
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ $E^\circ = +0{,}34$ V
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$ $E^\circ = -2{,}356$ V

A. Cu(s)
B. $Mg^{2+}(aq)$
C. $Cl_2(g)$
D. $F^-(aq)$
E. $F_2(g)$

38. ¿Cuál de los siguientes metales: Cs, Cu, Mg, Al y Ag, necesita mayor cantidad de electricidad por tonelada de metal producido mediante electrolisis?
A. Cs
B. Cu
C. Mg
D. Al
E. Ag

39. Se electroliza una disolución acuosa de H_2SO_4 utilizando electrodos de Pt.
A. Se desprende SO_3 en el ánodo.
B. Se desprende SO_2 en el ánodo.
C. Se desprende hidrógeno en el cátodo.
D. No se observa desprendimiento de gases.
E. Se desprende hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo.

40. Indique la reacción que puede tener lugar:
A. $Ca_3N_2 + 2H_2O \rightarrow N_2 + 2Ca(OH)_2 + Ca^{2+}$
B. $Ca_3N_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + 3CaO$
C. $Ca_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 2NH_3 + 3Ca(OH)_2$
D. $4Ca_3N_2 + 9H_2O \rightarrow 3HNO_3 + 5NH_3 + 12Ca$
E. $Ca_3N_2 + 5H_2O \rightarrow HNO_2 + NH_3 + 3CaO + 3H_2$

41. El magnesio metálico se puede obtener por:
A. Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de magnesio.
B. Hidrólisis de una disolución acuosa de carbonato de magnesio.
C. Electrólisis de cloruro de magnesio fundido.
D. Descomposición térmica de carbonato de magnesio.
E. Reducción de una disolución acuosa de cloruro de magnesio con sodio.

42. ¿Cuál de las siguientes reacciones nucleares se produce por emisión de un positrón?
A. ${}^{26}_{13}Al \rightarrow {}^{26}_{12}Mg$
B. ${}^{75}_{33}As \rightarrow {}^{75}_{34}Se$
C. ${}^{214}_{84}Po \rightarrow {}^{206}_{82}Pb$
D. ${}^{19}_{9}F \rightarrow {}^{20}_{10}Ne$
E. ${}^{58}_{28}Ni \rightarrow {}^{64}_{28}Ni$

43. Al hacer reaccionar un ácido orgánico con un alcohol:
A. Se forma un aldehido y un ácido.
B. Se forma un eter y agua.
C. Se forma un éster y agua.
D. Se produce una adición de acuerdo con la regla de Markownikoff.
E. No reaccionan.

44. Señale la proposición correcta:
A. La oxidación de las cetonas produce ácidos carboxílicos.
B. Los aldehidos, a diferencia de las cetonas, tienen propiedades reductoras.
C. Las aminas primarias en disolución acuosa se comportan como ácidos débiles.
D. Los hidrocarburos aromáticos son más reactivos que los alifáticos.

E. Todos los compuestos nitrogenados se encuentran asociados mediante enlaces de hidrógeno.

45. ¿Cuál de las siguientes fórmulas corresponde a un éter?

A. CH_3–CO–CH_3
B. CH_3–O–CH_3
C. CH_3–COOH
D. CH_3–$COOCH_3$
E. H–COH







Examen de Problemas

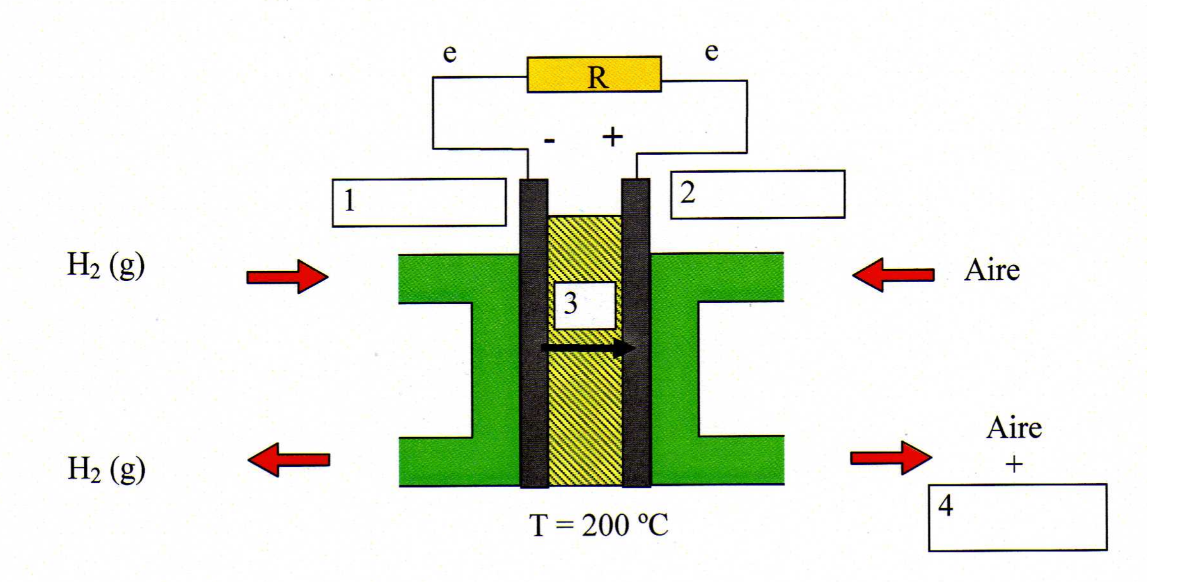
Problema 1. Pilas de combustible (100 puntos)

Autor: Vicente Martí Centelles. Universidad Jaume I (Castellón)

El uso de hidrógeno como combustible para los coches esta fuertemente promovido por los gobiernos de diferentes países y por la Unión Europea. Este tipo de combustible evita la generación de dióxido de carbono por parte de los coches y por ello es motivo de estudio en muchos grupos de investigación. Para poder usar el hidrógeno como combustible hacen falta unos dispositivos capaces de convertir la energía química que almacena el hidrógeno en energía útil, este dispositivo es la pila de combustible.

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que produce energía de forma continua, es decir, los reactivos se regeneran de forma continua.

El esquema típico de una pila de combustible es el siguiente. El dispositivo tiene una entrada de hidrógeno y otra de aire y sus respectivas salidas (donde salen los productos de la reacción química que se produce y el reactivo que queda sin reaccionar). El ánodo y el cátodo están conectados por una membrana polimérica conductora similar a un electrólito. El rango de temperaturas de trabajo es elevado, pero en la pila modelo que proponemos en este problema la temperatura es constante e igual a 200 ºC.



El rendimiento de las pilas de combustible (η), a diferencia de los motores de combustión, no esta limitado por el ciclo de Carnot y su rendimiento es elevado. Dicho rendimiento η esta limitado por el cociente entre ΔG^o y ΔH^o.

En dicha pila se hicieron medidas cinéticas a diferentes temperaturas para obtener la constante de velocidad k del proceso global que tiene lugar en la pila electroquímica mediante el seguimiento de la concentración del compuesto que se forma en la corriente de aire. Dichos datos se resumen en la siguiente tabla:

T (ºC)	**k (mmol L^{-1} h^{-1})**
150	$3{,}18 \cdot 10^{-10}$
350	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$
550	$2{,}52 \cdot 10^{-3}$
750	$6{,}76 \cdot 10^{-2}$

DATOS:

Composición aproximada del aire: 1% Ar, 21 % O_2, 78 % N_2

Los potenciales estándar de reducción de los diferentes pares redox son:

E° (O_2/H_2O) = 1,23 V,   E° (H^+/H_2) = 0,00 V (suponer que no varían con la temperatura)

La entalpía estándar de formación estándar del agua líquida a 25 ºC es de -284,67 kJ/mol.

Calor latente de vaporización del agua = 540,67·Kcal/kg (40,68 kJ/mol)

1 cal = 4,18 J

$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

Carga del electrón = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C

R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1} = 0,082 atm L^{-1} K^{-1}

1. Indique cual es el ánodo y cual es el cátodo de la pila de combustible. Indique la especie química que pasa a través de la membrana. Indique el sentido en el que fluyen los electrones. Señale cual es el producto que se forma en la salida de la corriente del aire. Nota, contestar según la numeración de la figura. (**10 puntos**)

Solución:

1: Ánodo

2: Cátodo

3: H^+, protones

4: H_2O

Los electrones van del polo negativo de la pila (ánodo), al polo positivo de la pila (cátodo).

2. Ajuste la semi-reacción química que tiene lugar en el ánodo y la semi-reacción química que tiene lugar en el cátodo. Indique en cada caso de que tipo de reacción se trata. Escriba la reacción global ajustada y calcule el potencial redox de dicha reacción. Nota, indicar el estado de cada una de las especies químicas que intervienen en la reacción. (**20 puntos**)

Solución:

Ánodo: Semireacción de oxidación

H_2 (g) $\rightarrow$ 2 H^+ (ac)+ 2 e^-

Cátodo: Semireacción de reducción

O_2 (g)+ 4 H^+ (ac) + 4 e^- $\rightarrow$ 2 H_2O (g)

Reacción Global:

2	x	H_2 (g)$\rightarrow$ 2 H^+ (ac) + 2 e^-
1	x	O_2 (g)+ 4 H^+ (ac) + 4 e^- $\rightarrow$ 2 H_2O (g)
		O_2 (g)+ 2 H_2 (g) $\rightarrow$ 2 H_2O (g)

Cálculo del potencial redox de la reacción global:

$E^o_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = E^o(O_2/H_2O) - E^o(H^+/H_2) = 1{,}23\ V - 0{,}00\ V = 1{,}23\ V$

Nótese que a 200ºC el agua se encuentra en estado gaseoso, los protones en la membrana se encuentran en estado acuoso (similar a una disolución).

3. Calcule el rendimiento teórico de la pila de combustible a 200 ºC. Expresar dicho resultado en tanto por ciento. (**25 puntos**)

Solución:

A partir del enunciado:

Rendimiento (%) = $\Delta G^o / \Delta H^o \cdot 100$

Se calcula la variación de la energía libre de Gibbs a partir del potencial de la pila para la reacción ajustada:

O_2 (g)+ 2 H_2 (g) $\rightarrow$ 2 H_2O (g)

$\Delta G^o = -\ n\ F\ E^o_{pila} = -4 \cdot 96472$ C/mol $e^- \cdot 1{,}23$ V = -474642 J / 2 mol H_2O = -474,64 kJ / 2 mol H_2O

ΔG^o = -237,32 kJ / mol H_2O

Cálculo de la constante de Faraday F (carga de un mol de electrones)

$F = N_A \cdot q_e = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ moles $e^- \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C/e^- = 96472 C/mol e^-

Se calcula la variación de la entalpía a partir de las entalpías de formación que se dan en el enunciado y el calor latente de vaporización del agua:

½ O_2 (g)+ H_2 (g) $\rightarrow$ H_2O (l)

$\Delta H^o = \Delta H^o_f[H_2O(l)] - (\frac{1}{2} \Delta H^o_f[O_2 (g)] + \Delta H^o_f[H_2 (g)]) =$
$= -284{,}64$ KJ/mol $- (0 + 0) = -284{,}64$ kJ/mol H_2O

La entalpía de la reacción
$\frac{1}{2} O_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow H_2O (g)$
se puede calcular mediante la ley de Hess:

$\frac{1}{2} O_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow H_2O (l)$	ΔH^o_1
$H_2O (l) \rightarrow H_2O (g)$	ΔH^o_2
$\frac{1}{2} O_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow H_2O (g)$	ΔH^o_3

$\Delta H^o_3 = \Delta H^o_1 + \Delta H^o_2$

Para tener las mismas unidades ΔH^o_2 :
$\Delta H^o_2 = Lv = 540{,}67 \cdot$Kcal/kg $\cdot$ 1Kg/1000g $\cdot$ 18g/1mol $\cdot$ 4,18KJ/1Kcal = 40,68 kJ/mol H_2O

Por tanto:
$\Delta H^o_3 = \Delta H^o_1 + \Delta H^o_2 = -284{,}64$ KJ/mol $H_2O + 40{,}68$ KJ/mol $H_2O = -243{,}96$ kJ/mol H_2O

Finalmente ya podemos calcular el rendimiento teórico:
Rendimiento (%) = $\Delta G^o / \Delta H^o \cdot 100$ = [-237,32 KJ / mol H_2O] / [-243,96 kJ/mol H_2O] $\cdot$ 100 = 97,27%

4. Si el rendimiento real de la pila es del 50%, calcule la energía teórica que producirán la reacción completa de 200 L de $H_2(g)$ y 400 L de aire sabiendo que el trabajo máximo que se puede obtener en una reacción química es igual a Δ G° multiplicado por el rendimiento en tanto por uno. Los volúmenes de los gases están medidos en condiciones normales. (**20 puntos**)

Solución:
La reacción que tiene lugar es:
$O_2 (g) + 2 H_2 (g) \rightarrow 2 H_2O (g)$ $\Delta G^o = -237{,}32$ KJ / mol H_2O

Hay que comprobar cual es el reactivo limitante.
Condiciones normales: T = 273,15K, P = 1atm

Ley gases ideales: $p V = n R T \rightarrow n = p V / (R T)$

n_{H2} = 1atm·· 200L/(0,082 atm L^{-1} K^{-1} · 273,15K) = 8,93 mol H_2

El oxígeno esta en un 21% en el aire, por tanto:
V_{O2} = 400 L · 21/100 = 84 L

n_{O2} = 1atm·· 84L/(0,082 atm L^{-1} K^{-1} · 273,15K) = 3,75 mol O_2

Para ver cual es el reactivo limitante dividir la cantidad de cada especie entre su coeficiente estequiométrico, el menor es el reactivo limitante:

O_2 (g) = 3,75 mol O_2 / 1 = 3,75 mol O_2
H_2 (g) = 8,93 mol H_2 / 2 = 4,47 mol H_2

Por tanto el reactivo limitante es el oxígeno.

El máximo trabajo que se puede obtener en una reacción química es igual a ΔGº multiplicado por el rendimiento en tanto por uno:

O_2 (g)+ 2 H_2 (g) → 2 H_2O (g)   ΔGº = -237,32 kJ / mol H_2O

ΔGº = -237,32 KJ / mol H_2O · 2mol H_2O/1mol O_2 (g) = - 474,64 kJ / mol O_2 (g)

W = moles · ΔGº · R = 3,75 mol O_2 · - 474,64 KJ / mol O_2 (g) · 50/100 = -889.95 kJ

El signo negativo del trabajo indica que la pila produce energía.

5. Calcule la energía de activación y el factor de frecuencia para el proceso que tiene lugar en la pila electroquímica. Utilice representaciones gráficas para calcular dichos parámetros. (**25 puntos**)

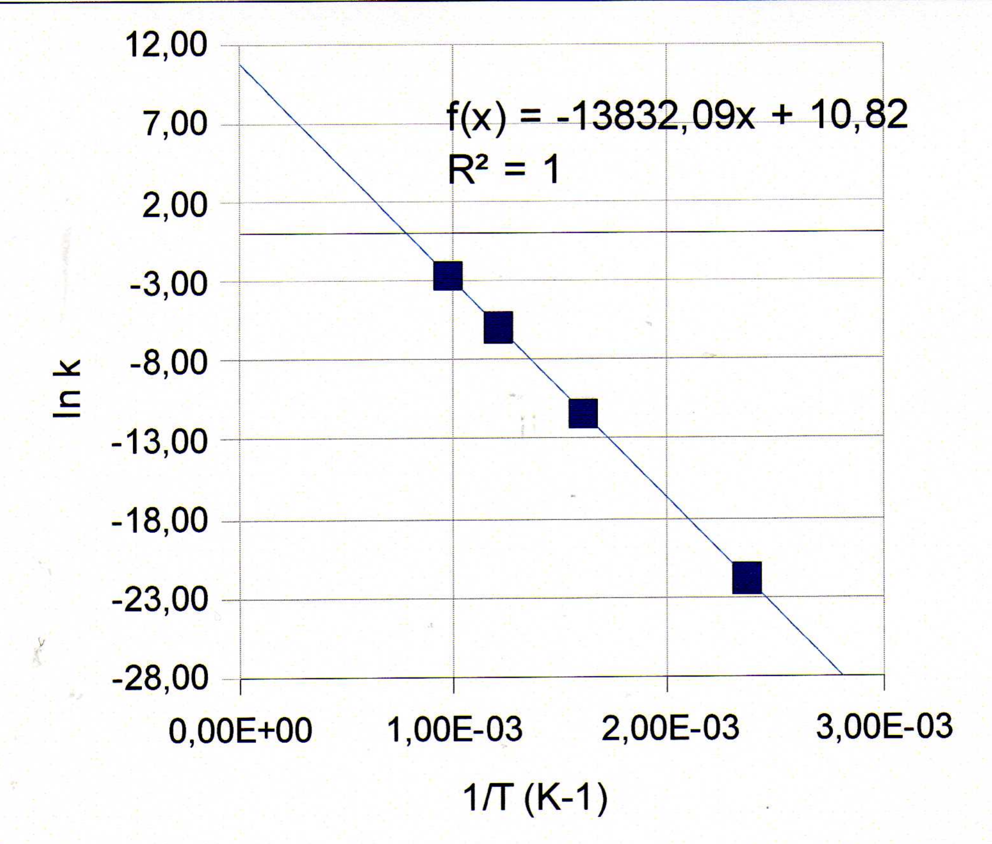
Solución:
A partir de las constantes a diferentes temperaturas, usando la ecuación de Arrhenius:
k(T) = A · exp(-Ea/(R · T))

tomando logaritmos neperianos:
ln k = ln A – Ea/R · 1/T

Se obtiene una recta al representar ln k frente a 1/T con pendiente -Ea/R y ordenada en el origen ln A.

T (ºC)	T (K)	1/T (K^{-1})	k (mmol L^{-1} h^{-1})	ln k
150	423,15	2,36E-03	3,18E-10	-21,87
350	623,15	1,60E-03	1,15E-05	-11,38
550	823,15	1,21E-03	2,52E-03	-5,98
750	1023,15	9,77E-04	6,72E-02	-2,70

Representando ln k frente a 1 /T:



Se realiza un ajuste por mínimos cuadrados, o bien con ayuda de la regla y el papel milimetrado se obtiene la ordenada en el origen y la pendiente (a partir de dos puntos).

A partir de la ordenada en el origen se obtiene el factor de frecuencia A (un valor de 9 a 11 se toma como bueno en la corrección):
10,82 = ln A → A = exp(10,82) = $5 \cdot 10^4$ mmol L^{-1} h^{-1} (mismas unidades que k)

A partir de la pendiente se obtiene la energía de activación:
-13832,09 = -Ea/R → Ea = 13832,09 · 8,314 = 115000 J/mol = 115 KJ/mol = 27,8 kcal/mol

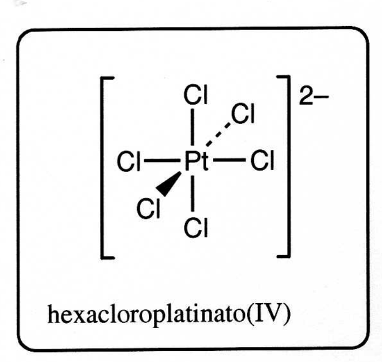
Problema 2. Un potente anticancerígeno: el cisplatino (100 puntos)

Autor: Juan A. Casares. Universidad de Valladolid

El complejo conocido como cisplatino es un potente anticancerígeno, y es el componente principal de la quimioterapia empleada en el tratamiento de varios tipos de cáncer, incluyendo algunos sarcomas y carcinomas muy agresivos. Actúa insertándose en medio del ADN celular e induciendo la apoptosis de las células cancerígenas. El nombre científico del cisplatino es "cis-diamminodicloroplatino (II)", y es un complejo plano cuadrado, como se muestra en la figura.

cisplatino

tetracloroplatinato(II)



hexacloroplatinato(IV)

El cisplatino se puede obtener fácilmente a partir de platino metálico siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

Primera etapa: Oxidación de platino metálico con agua regia (una mezcla 4:1 de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados) para dar el anión hexacloroplatinato (IV) según la reacción 1 (sin ajustar), que puede ser precipitado como hexacloroplatinato((IV) de potasio por adición de KCl.

$$Pt + HNO_3 + HCl \rightarrow H_2[PtCl_6] + \uparrow NO_2 + H_2O \qquad \textbf{reacción 1}$$

El NO_2 resultante sufre una reacción de dimerización para dar N_2O_4. Para el equilibrio:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \qquad \textbf{reacción 2}$$

se han medido los valores de $\Delta H° = 57.20$ kJ mol^{-1} y $\Delta S° = 175.7$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

Segunda etapa: Reducción del hexacloroplatinato(IV) de potasio a tetracloroplatinato(II) de potasio con hidracina, N_2H_4. En las condiciones de reacción la hidracina se encuentra protonada formando el catión hidrazonio, $N_2H_5^+$, que es quien actúa como reductor (reacción 3) según las semireacciones:

$$[PtCl_6]^{2-} + 2e^- \rightarrow [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^- \qquad E° = +\ 0.726$$
$$N_2 + 5H^+ + 4e^- \rightarrow N_2H_5^+ \qquad E° = -\ 0.230$$

$$2K_2[PtCl_6] + N_2H_5Cl \rightarrow 2K_2[PtCl_4] + N_2 + 5HCl \qquad \textbf{reacción 3}$$

Tercera etapa: Sustitución parcial de los cloruros del tetracloroplatinato(II) de potasio por amoniaco, para dar *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ en forma de prismas amarillos (reacción 4). El

isómero *trans* es inactivo en la curación del cáncer. La reacción de isomerización (reacción 5) sigue una cinética de primer orden.

$K_2[PtCl_4] + 2NH_3(ac) \rightarrow$ *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2] + 2KCl$ **reacción 4**

***cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2] \rightarrow$ *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$** **reacción 5**

Contestar las siguientes preguntas:

1. Ajuste la reacción 1 **(20 puntos)**

Solución:

$$Pt + 6HCl + 4HNO_3 \rightarrow H_2[PtCl_6] + 4NO_2 + 4H_2O$$

2. Supongamos que tomamos 10,0 g de platino y lo disolvemos en un exceso de agua regia. ¿Qué volumen, medido a presión atmosférica y 25 ºC, se debería producir de NO_2 si no se produjera la dimerización expresada en la reacción 2? **(20 puntos)**

Solución:

$V = \dfrac{n_{Pt}RT}{P}$; siendo $n_{Pt} = \dfrac{10.0g}{195.08\dfrac{g}{mol}} = 0.0513mol$ y $n_{NO_2} = 4 \times 0.0513 = 0.205mol$

Por tanto,

$$V = \frac{0.205mol \times 0.082LatmK^{-1}mol^{-1} \times 298.15K}{1atm} = 5.02L$$

3. ¿Qué volumen de gas a la misma presión y temperatura se desprende si se tiene en cuenta la reacción 2? **(20 puntos)**

Solución:

$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$; para la reacción 2, a 25°C

$\Delta G^o = 57200$ J mol^{-1}–175.7 J·K^{-1}·mol^{-1}×298.15 K = 4815 J mol^{-1}

En el equilibrio $\Delta G^o = -RT\mathrm{Ln}K_p$ y sustituyendo los valores y despejando K_p se obtiene

K_p = 0.143 atm^{-1}, siendo $K_p = \dfrac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$

Como la presión total es una atmósfera $P_{NO_2} + P_{N_2O_4} = 1$

Resolviendo el sistema de ecuaciones:

$P_{NO_2} = 0.313\ atm$ y $P_{N_2O4} = 0.687\ atm$

y aplicando PV =nRT: $0.687\ atm \times V = n_{N_2O_4}RT$ y $0.313\ atm \times V = n_{NO_2}RT$

$\frac{n_{NO_2}}{n_{N_2O_4}} = 2.19$;

De la estequiometría de la reacción:

$n_{NO_2} + 2n_{N_2O4} = 0.205$

y resolviendo se obtiene $n_{NO_2} = 0.0381\ mol$ y $n_{N_2O4} = 0.0835\ mol$

Aplicando ahora PV =nRT para cualquiera de los gases se obtiene

V = 2.97 L

4. Calcule el potencial normal de la reacción 3 **(20 puntos)**

Solución:

$$E^o = 0.956\ V$$

5- Supuesta para la reacción 5 una constante de velocidad de $10^{-8}\ s^{-1}$. ¿Cuál será la vida media del isómero *cis* en disolución? **(20 puntos)**

Solución:

La vida media, τ, es la inversa de la constante de velocidad.

$$\tau = k^{-1} = 10^8\ s$$

NOTA: Se ha considerado también válida la respuesta "tiempo de vida media, $t_{1/2}$", siempre que se haya expresado con suficiente claridad que el valor calculado corresponde a este concepto.

Para una cinética de primer orden:

$$t_{1/2} = \tau \times \ln 2 = k^{-1} \times \ln 2 = 6.93 \times 10^7\ s$$

DATOS:

$M_{Pt} = 195{,}08$

$R = 0.082\ L\ atmK^{-1}mol^{-1} = 8.314\ JK^{-1}mol^{-1}$.



Problema 3. La calidad del vinagre (100 puntos)

Autor: Susana Palmero Díaz. Universidad de Burgos

En la elaboración del vinagre se produce **ácido acético** como producto de la fermentación acética del vino por la acción de acetobacterias que combinan el alcohol del vino y el oxígeno del ambiente para producir ácido acético y agua. La norma que establece la calidad del vinagre establece un mínimo de **acidez** expresado en ácido acético: 6 g/100ml en el vinagre de vino.

1. Si analizamos una muestra de vinagre y obtenemos un pH de 3, ¿estará nuestro vinagre dentro de la norma?
2. ¿Cómo prepararía 100 ml de disolución de ácido acético a partir del ácido acético comercial para obtener la misma concentración de ácido acético?
3. Tomamos una disolución de NaOH 0,01 M, para valorar la disolución que de acético preparado anteriormente. Si partimos de 10 ml de ácido acético, ¿qué volumen de NaOH necesitaríamos para neutralizar el ácido?

DATOS:

Fórmula del ácido acético: CH_3-COOH

Constante de disociación del ácido acético, Ka = 1,78 .10^{-5}.

Peso molecular del ácido acético 60 g/mol.

Densidad del ácido acético: 1,049 g/cm^3.

Pureza del ácido acético comercial (glacial): 100%

1. Si analizamos una muestra de vinagre y obtenemos un pH de 3, ¿estará nuestro vinagre dentro de la norma? **(30 puntos)**

Solución:

Se plantea el equilibrio de disociación del ácido acético:

$$CH_3\text{-COOH} \leftrightarrow CH_3\text{-COO}^- + H^+$$

Inicial:	c	0	0
Equilibrio:	c(1-α)	cα	cα

siendo c la concentración inicial del ácido y a el grado de disociación.

Calcularemos la concentración del ácido a partir de la expresión de la constante de disociación del ácido acético:

$$Ka = \frac{[H^+][CH_3\text{-COO}^-]}{[CH_3\text{-COOH}]} = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c(1-\alpha)}$$

Para un pH=3, la concentración de protones $[H^+]=10^{-3}$ = c α.

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$Ka\times c - Ka\times 10^{-3} = 10^{-6} \quad ,$$

de donde c= $(10^{-6} + 1.78\times10^{-8})/1.78 \times10^{-5}=5.72\times10^{-2}$ mol/L. Luego la concentración inicial de ácido es 5.72×10^{-2} mol/L.

Multiplicando por el peso molecular del ácido acético (60 g/mol) obtenemos una concentración de 3.43 g/L . En 100 ml, 0.345 g/100ml, luego nuestro vinagre no cumple la norma.

2. ¿Cómo prepararía 100 ml de disolución de ácido acético a partir del ácido acético comercial para obtener la misma concentración de ácido acético? **(30 puntos)**

Solución:

Para obtener una concentración 0.0572 mol/L, necesitaríamos:

$$0.0572 \text{ mol/L} \times 60 \text{g/mol} \times 0.1 \text{ L} = 0.34 \text{ g},$$

para lo cual hemos despejado los gramos de la expresión de la molaridad.
El volumen necesario de ácido: V=masa/densidad=0.34 g/ 1.049 g/ml=0.324 ml
Tomaríamos dicho volumen y lo llevaríamos a 100 ml con agua en un matraz aforado.

3. Tomamos una disolución de NaOH 0,01 M, para valorar la disolución que de acético preparado anteriormente. Si partimos de 10 ml de ácido acético, ¿qué volumen de NaOH necesitaríamos para neutralizar el ácido? **(40 puntos)**

Solución:

En la valoración de acético con NaOH, como es una base fuerte, en el punto de equivalencia se cumple:

moles de acido = moles de base,

o también, $(\text{Volumen} \times \text{mol/L})_{\text{ácido}} = (\text{Volumen} \times \text{mol/L})_{\text{base}}$

En este caso conocemos el volumen de ácido, su concentración, y la concentración de la base. Despejando la incógnita, V_{base}= (0.0572 mol/L× 0.01 L)/0.01 mol/L = 0.0572 L = 57.2 ml de NaOH.

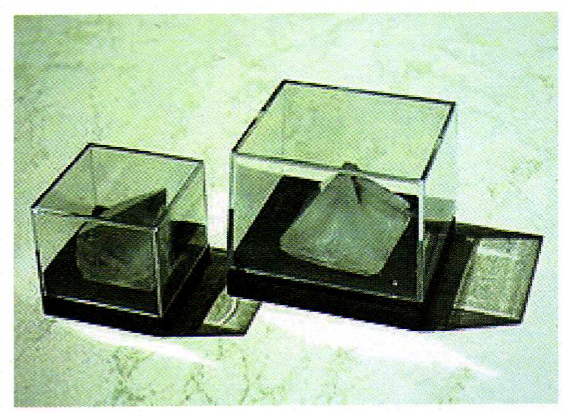
Problema 4. El sulfato de hierro (II) heptahidratado como materia prima para la obtención del alumbre de hierro (100 puntos)

Autor: Ricardo Jesús Ruano. Universidad de Salamanca.

El **sulfato de hierro (II) heptahidratado**, también llamado vitriolo verde, es la materia prima para la obtención, en el laboratorio, de sales dobles como la denominada alumbre de hierro, **$NH_4Fe(SO_4)_2 . 12\ H_2O$**.



Sulfato de hierro (II) heptahidratado



Cristales de alumbre

DATOS:

$E^0\ (Fe^{3+}/Fe^{2+})= 0,77\ V$; $E^0\ (Fe^{2+}/Fe^0)= -\ 0,44\ V$; $E^0\ (NO_3^-/NO_2)= 0,80\ V$;
$E^0\ (O_2/H_2O)= 1,23\ V$
Masas atómicas: H=1,008; N=14,00; O=16,00; S=32,07; Fe=55,85.
Constante F=96485 $C.mol^{-1}$; Constante R= 0,082 $atm.L.K^{-1}.mol^{-1}$

---

1. **La reacción de ácido sulfúrico diluido con hierro elemental conduce a la formación de una disolución de sulfato de hierro (II) de color verde.**

a) Escriba la reacción de obtención del sulfato de hierro (II) y determine el valor de ΔG para dicha reacción. **(10 puntos)**

Solución

Reacción: $Fe(s) + H_2SO_4(d) \leftrightarrows FeSO_4(d) + H_2(g)$

Reacción de reducción: $2\ H^+ + 2\ e \leftrightarrows H_2$ $E^o = 0,0$

Reacción de oxidación: $Fe^o \leftrightarrows Fe^{2+} + 2\ e$ $E^o = 0,44$

Reacción redox: $2H^+ + Fe^o \leftrightarrows Fe^{2+} + H_2$

Cálculo de ΔG:

$\Delta G_{redox} = \Delta G_{oxidacion} + \Delta G_{reducción} = -\ 2 \times F \times (0 + 0,44) = -\ 0,88\ F = -\ 84,91\ kJ$

ΔG es negativa, luego la reacción transcurre en el sentido de la oxidación del Fe.

b) Identifique el gas que se desprende durante la reacción y calcule el volumen que ocuparía dicho gas, recogido a la temperatura de 25ºC y 700 mm Hg, cuando reaccionan 10 g de hierro del 93% de pureza con la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico diluido. **(10 puntos)**

Solución:

El gas que se desprende en la obtención es el hidrógeno.
Masa atómica del hierro = 55,85 g/mol átomos
Moles de Fe en 10 g del 93 % = 10 g / 55,85 g · mol^{-1} (93/100) = 0,166 moles de Fe
De acuerdo con la estequiometría, el número de moles de hidrógeno producido es igual al número de moles de Fe. Se producen: 0,166 moles de H_2.
V_{H2} = 0,166 mol ·0,082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1} ·(273+25) K / (700 mmHg / 760 mmHg·atm^{-1}) = 4,40 litros.

c) Determine la cantidad de ácido sulfúrico del 95% y densidad 1,84 g/cm^3 que hay que tomar y como se debe proceder, para preparar la cantidad de ácido sulfúrico del 20% y densidad 1,15 g/cm^3 necesaria para reaccionar estequiométricamente con el hierro del apartado **b. (10 puntos)**

Solución:

De acuerdo con la estequiometría, como la reacción transcurre mol a mol, necesitamos: 0,166 moles de H_2SO_4
Masa molecular de H_2SO_4 = 32,07 + 4 · 16,00 + 2 · 1,008 = 98,09 g/mol
Masa de H_2SO_4 soluto = 0,166 mol x 98,09 g/mol = 16,28 g
Disponemos de H_2SO_4 del 95 %
Gramos de disolución de H_2SO_4 del 95 % = 16,28 · 100/95 = 17,14 g
Volumen de 17,14 g de H_2SO_4 del 95 % = 17,14 g / 1,84 g · cm^{-3} = 9,3 cm^3
Necesitamos H_2SO_4 del 20 %
Gramos de disolución de H_2SO_4 del 20 % = 16,28 · 100/20 = 81,4 g
Gramos de H_2O que hay que añadir:
81,4 g – 17,14 g = 64,26 gramos de H_2O = 64,26 cm^3 de H_2O
Volumen H_2O que hay que añadir a 9,3 cm^3 de H_2SO_4 de 95 % = 64,26 cm^3 de H_2O
Procedimiento:
Usando una probeta de 100 cm^3 medir el volumen de agua (aproximado).
Usando una probeta de 10 cm^3, medir el volumen de 9,3 cm^3 de H_2SO_4 del 95 %.
Añadir lentamente el H_2SO_4 sobre el agua en un erlenmeyer o en un vaso de precipitado de 250 cm^3 en el que se vaya a realizar la posterior reacción.
Homogeneizar la disolución.

d) Con el paso del tiempo, sino se toman las medidas adecuadas, la disolución de color verde, en contacto con el aire, se vuelve amarilla como consecuencia de la oxidación de Fe (II) a Fe (III). Justifique la viabilidad de este proceso. **(10 puntos)**

Solución:

Utilizando los potenciales de reducción de los pares Fe^{3+}/Fe^{2+} y O_2/H_2O, podemos deducir la viabilidad del proceso de oxidación por el oxígeno disuelto en la disolución del Fe^{2+}:

Disoluciones de Fe^{2+} en presencia de aire:

$Fe^{2+} \leftrightarrows Fe^{3+} + 1\,e$ $E^o = -0{,}77$ V

$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e \leftrightarrows 2\,H_2O$ $E^o = 1{,}23$ V

Igualando el intercambio electrónico (multiplicado la primera por cuatro) y sumando:

$4\,Fe^{2+} + O_2 + 4\,H^+ \leftrightarrows 4\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$ $E = 1{,}23 - 0{,}77 = 0{,}46$ V

La variación de energía libre será:

$\Delta G(Fe^{2+} + O_2) = -\,n \times F \times E = -\,4 \times 96485 \times 0{,}46 = -\,177{,}53$ KJ

Variación de la energía libre negativa, luego la reacción es espontánea y el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+}.

e) Si a la disolución amarilla se le añade un clavo de hierro, aún en presencia de aire, la disolución se vuelve otra vez verde. Justifique la viabilidad de este proceso de reducción. **(10 puntos)**

Solución:

Si la disolución se vuelve verde por la adición de un clavo de hierro es porque el Fe^{3+} (causante del color amarillo) se reduce a Fe^{2+} (causante del color verde). Y para que esto ocurra tiene que oxidarse el Fe^0 (clavo de hierro) a Fe^{2+}.

Por consiguiente las semirreaciones que tiene lugar serán:

$Fe^{3+} + 1\,e \leftrightarrows Fe^{2+}$ $E^o = 0{,}77$ V

$Fe^o \leftrightarrows Fe^{2+} + 2\,e$ $E^o = +\,0{,}44$ V

Igualando el intercambio electrónico (multiplicado la primera por dos) y sumando

$2\,Fe^{3+} + Fe^o \leftrightarrows 2\,Fe^{2+}$ $E = 1{,}21$ V

$\Delta G(Fe^{2+} + Fe^o) = -\,n \times F \times E = -\,2 \times 96493 \times 1{,}21 = -\,233{,}51$ KJ

La reacción transcurre en la dirección de reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+}.

Si comparamos los valores absolutos de la variación de energía libre de los dos procesos, tenemos: $[\Delta G(Fe^{3+} + Fe^o)] > [\Delta G(Fe^{2+} + O_2)]$, lo que justifica la obtención de disoluciones de Fe^{2+} en presencia de Fe^o, incluso en atmósfera de aire.

f) La eliminación lenta del disolvente conduce a la cristalización de la sal sulfato de hierro (II) heptahidratado. Calcule la masa teórica de sal hidratada que se podría obtener a partir de la cantidad de hierro del apartado **b. (20 puntos)**

Solución:

Moles de Fe en 10 g del 93 % = 0,166 moles de Fe

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, los moles de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ = 0,166 mol

Masa molecular de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ = 55,85 + 32,07 + 4 · 16,00 + 14 · 1,008 + 7 · 16,00 = 278,03 g

Masa teórica de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ = 0,166 mol · 278,03 g · mol^{-1} = 46,15 g

2. **En la obtención de alumbre de hierro para la oxidación del Fe (II) a Fe III), en medio ácido sulfúrico, se utiliza ácido nítrico concentrado. A la disolución de sulfato de hierro (III) resultante, una vez eliminado el exceso de los reactivos que no hayan reaccionado, por calentamiento a sequedad y posterior disolución del sólido en 50 cm^3 de agua, se le añade una segunda disolución de sulfato amónico obteniéndose por cristalización el alumbre de hierro.**

a) Justifique la viabilidad de este proceso suponiendo que el producto de reducción del ácido nítrico es el dióxido de nitrógeno. **(10 puntos)**

Solución:

$Fe^{2+} \leftrightarrows Fe^{3+} + 1\,e$ E° = - 0,77 V

$NO_3^- + 2\,H^+ + 1\,e \leftrightarrows NO_2 + H_2O$ E° = 0,80 V

$Fe^{2+} + NO_3^- + 2\,H^+ \leftrightarrows Fe^{3+} + NO_2 + H_2O$ E = 0,80 – 0,77 = 0,03 V

ΔG = - n x F x E = - 1 x F x 0,03 = - 0,03 x 96485 = - 2,89 kJ

ΔG es negativo, luego la reacción transcurre en el sentido de la oxidación del Fe^{2+}.

b) Escribir la reacción de obtención del alumbre de hierro a partir del sulfato de hierro (III) y de sulfato amónico. **(10 puntos)**

Solución:

El alumbre tiene un ión de Fe^{3+} y un ión NH_4^+, luego:

$$1/2\ Fe_2(SO_4)_3 + 1/2\ (NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_4Fe(SO_4)_2$$

Multiplicando por dos y considerando que el compuesto sólido que se obtiene es dodecahidratado, la reacción completa ajustada a la obtención del producto sólido, será:

$$Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24\ H_2O \rightarrow 2\ NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

c) Si el rendimiento de la cristalización del producto final es del 75%, determina la masa de alumbre de hierro que se obtendría. **(10 puntos)**

Solución:

Los moles de alumbre son iguales a los moles de Fe^{2+} iniciales.

Masa molecular del $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ = 14,00 + 4 · 1,008 + 55,85 + 2 · 32,07 + 8 · 16,00 + 24 · 1,008 + 12 · 16,00 = 482,21 g/mol

Masa teórica de alumbre = 0,166 mol · 482,21 g · mol^{-1} = 80,05 g teóricos

Masa obtenida de alumbre = 80,05 g · 75 / 100 = 60,04 g

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
Sevilla, 1 y 2 de Mayo de 2010







Examen de Cuestiones

Conteste en la **Hoja de Respuestas**.
Sólo hay una respuesta correcta para cada cuestión.
Cada respuesta correcta se valorará con 1 punto y las incorrectas con 0,25 negativo.

1. ¿Cuántos neutrones hay en un mol de $^{238}_{92}U$?
A. $1,6 \times 10^{25}$
B. $1,43 \times 10^{26}$
C. $5,5 \times 10^{25}$
D. $8,8 \times 10^{25}$
E. $2,0 \times 10^{26}$
$N_A = 6,023 \times 10^{23}$

2. ¿Cuál de los siguientes elementos es un sólido en condiciones normales (1 atm y 25ºC)?
A. Br
B. F
C. He
D. P
E. I

3. En la prueba de un motor, la combustión de 1 L (690 g) de octano en determinadas condiciones, produce 1,5 kg de dióxido de carbono. ¿Cuál es el rendimiento porcentual de la reacción?
A. 35,2 %
B. 65,5 %
C. 94,0 %
D. 69,0 %
E. 70,4 %
Masas atómicas (u): C = 12; O = 16

4. Se hace reaccionar un trozo de tiza de 6,5 g con HCl (aq) diluido y se producen 2,3 g de CO_2(g) Sabiendo que el $CaCO_3$ es el único componente de la tiza que reacciona con el HCl, ¿Cuál es el porcentaje en masa de $CaCO_3$ en la tiza?
A. 15,6 %
B. 80,4 %
C. 40,2 %
D. 31,1 %
E. 62,2 %
Masas atómicas (u): C = 12; O = 16; Ca = 40

5. Un vino de 11º tiene 11% en volumen de etanol, CH3CH2OH (M = 46). ¿Cuál es la molaridad del etanol en el vino? Densidad del etanol (20 ºC) = 0,7893 g/mL

A. 0,086 M
B. 1,89 M
C. 0,95 M
D. 2,39 M
E. 5,06 M

6. Indique la proposición correcta en relación a la radiación del espectro electromagnético:

A. La energía es directamente proporcional a la longitud de onda.
B. La energía es inversamente proporcional a la frecuencia.
C. La energía es directamente proporcional al número de ondas.
D. La longitud de onda y la amplitud de onda son directamente proporcionales.
E. La luz visible tiene mayor energía que la luz ultravioleta.

7. La energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno es:

A. $-7{,}27 \times 10^{-25}$ J
B. $-2{,}179 \times 10^{-11}$ J
C. $-5{,}45 \times 10^{-18}$ J
D. $+5{,}45 \times 10^{-11}$ J
E. $-2{,}179 \times 10^{-18}$ J

Constante de Rydberg, R_H= 109678 cm^{-1}; c = $2{,}998 \times 10^{10}$ cm s^{-1}; h = $6{,}626 \times 10^{-27}$ erg s

8. ¿Cuántos electrones desapareados hay en un ion de Fe^{3+} (Z = 26) en su estado fundamental?

A. 0
B. 1
C. 2
D. 3
E. 5

9. ¿Cuál de las siguientes configuraciones electrónicas corresponde a un estado excitado?

A. $1s^2 2s^2 2p^1$
B. $1s^2 2s^2 2p^5$
C. $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$
D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
E. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

10. La siguiente configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ corresponde al elemento

A. Ba
B. Hg
C. La
D. Rn
E. Un metal de doble transición

11. ¿A cuál de los siguientes elementos pueden corresponder las siguientes sucesivas energías de ionización expresadas en eV: 6,0; 18,8; 28,4; 120,0; 153,8?

A. Na
B. Mg
C. Al
D. Si
E. P

12 ¿Cuál de los siguientes elementos es más reductor?
A. Be
B. Al
C. K
D. P
E. C

13. La energía de enlace más fuerte es:
A. H–H
B. H–F
C. H–Cl
D. H–Br
E. H–I

14. Las moléculas diatómicas homonucleares, O_2, N_2, Cl_2, se encuentran ordenadas en sentido creciente de energía de enlace :
A. O_2, N_2, Cl_2,
B. Cl_2, N_2, O_2
C. Cl_2, O_2, N_2
D. N_2, O_2, Cl_2
E. O_2, Cl_2, N_2,

15. ¿Cuál de las siguientes moléculas no es lineal?
1. CO_2 2. I_3^- 3. N_2O 4. C_2H_2 5. SiO_2
A. Sólo 2
B. 1 y 2
C. 2 y 3
D. Sólo 3
E. Sólo 5

16 Los ángulos de enlace O–C–O en el ion CO_3^{2-} son aproximadamente:
A. Todos 120º
B. Todos 180º
C. Todos 109,5º
D. Todos 90º
E. Dos 90º y uno 180º

17. ¿En cuál de las siguientes especies químicas el átomo central tiene solamente un par de electrones no enlazantes?
A. SF_6
B. H_2O
C. SF_4
D. XeF_2
E. XeF_4

18. ¿Qué propiedades de los líquidos aumentan con las fuerzas intermoleculares?
A. Sólo la presión de vapor.
B. Sólo la entalpía de vaporización.
C. Sólo la temperatura de ebullición.
D. La entalpía de vaporización y la temperatura de ebullición.
E. La presión de vapor y la entalpía de vaporización.

19. ¿En cuál de los siguientes casos el gas se aproxima más al comportamiento ideal?
A. H_2(g) a 300 ºC y 500 mmHg
B. H_2(g) a 300 K y 500 mmHg
C. CH_4(g) a 300 ºC y 500 mmHg
D. N_2(g) a 300 ºC y 100 mmHg
E. N_2(g) a 300 K y 500 mmHg

20. Una muestra de gas se encuentra en un volumen V_1 a una presión P_1 y temperatura T_1. Cuando la temperatura cambia a T_2, manteniendo el volumen constante, la presión P_2 será:
A. T_1T_2/P_1
B. P_1/ T_1T_2
C. P_1T_1/ T_2
D. $T_1/ P_1 T_2$
E. P_1T_2/T_1

21. Dos muestras de N_2(g) y SO_2(g), cada una de ellas de 50 g, a temperatura de 25º C y 750 mmHg tendrán las mismas
A. Velocidades moleculares medias.
B. Velocidades de effusion medias.
C. Número de moléculas.
D. Volúmenes.
E. Energías cinéticas moleculares medias.

22. ¿Cuál de las siguientes parejas de gases será más difícil de separar por el método de efusión gaseosa?
A. O_2 y CO_2
B. N_2 y C_2H_4
C. H_2 y C_2H_4
D. He y Ne
E. O_2 y He
Masas atómicas (u): H =1; He = 4; C = 12; N =14; O = 16; Ne = 20

23. ¿Cuál de las siguientes moléculas produce mayor descenso de la temperatura de fusión del agua?
A. $CaCl_2$
B. NaCl
C. CH_3OH
D. $CH_2OH–CH_2OH$
E. $CH_2OH–CHOH–CH_2OH$

24. La representación gráfica del logaritmo neperiano de la presión de vapor de un líquido puro frente a 1/T para un intervalo pequeño de temperatura es una línea recta. Se puede afirmar que:
A. La pendiente es proporcional a la entalpía de vaporización.
B. La pendiente es igual a la entalpía de vaporización.
C. La ordenada en el origen es proporcional a la entalpía de vaporización.
D. La ordenada en el origen es igual a la entalpía de vaporización.
E. La pendiente es igual a la entropía de vaporización.

25. El silicio utilizado en los semiconductores se obtiene a partir de la arena, SiO_2, mediante una reacción que se puede dividir en tres etapas:

$SiO_2(s) + 2C(s) \rightarrow Si(s) + 2CO(g)$ $\Delta H_r = 689{,}9$ kJ/mol

$Si(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow SiCl_4(g)$ $\Delta H_r = -657{,}0$ kJ/mol

$SiCl_4(g) + 2Mg(s) \rightarrow 2MgCl_2 + Si(s)$ $\Delta H_r = -625{,}6$ kJ/mol

Sabiendo que el CO y $MgCl_2$ son subproductos, la entalpía para la formación de 100 g de silicio por medio de esta reacción es:

A. –2117 kJ
B. 2117 kJ
C. –592,7 kJ
D. 592,7 kJ
E. 658,5 kJ

Masa atómica (u): Si = 28

26. Una taza de 137 g a 20,0 ºC se llena con 246 g de café caliente a 86,0 ºC. El calor específico del café es 4,00 J/g ºC y el de la taza 0,752 J/g ºC. Suponiendo que no hay pérdida de calor a los alrededores, ¿cuál es la temperatura final del sistema: taza + café?

A. 79,7 ºC
B. 93,7 ºC
C. 98,4 ºC
D. 76,0 ºC
E. 53,0 ºC

27. Teniendo en cuenta los enlaces que se rompen y se forman en la siguiente reacción:

$O_2N{-}NO_2$ (g) □ $2NO_2$ (g), se puede afirmar que la reacción es:

A. Exotérmica.
B. Endotérmica.
C. Exoentrópica.
D. Endoentrópica.
E. Espontánea.

28. A partir de la siguiente tabla de entalpías de reacción, calcule la energía de red del KF(s), definida en el sentido de formación del retículo cristalino:

$K(s) + 1/2F_2(g) \rightarrow KF(s)$ -563 kJ mol^{-1}

$K(s) \rightarrow K(g)$ $+89$ kJ mol^{-1}

$K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-$ $+419$ kJ mol^{-1}

$F_2(g) \rightarrow 2F(g)$ $+160$ kJ mol^{-1}

$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g)$ -333 kJ mol^{-1}

A. 818 kJ mol^{-1}
B. –818 kJ mol^{-1}
C. 898 kJ mol^{-1}
D. –898 kJ mol^{-1}
E. –228 kJ mol^{-1}

29. Para la siguiente reacción: $HCOOH(l) \leftrightarrow HCOOH(g)$

Si la variaciones de entalpía y energía libre estándar a 298 K son 46,60 kJ.mol^{-1} y 10,3 kJ mol^{-1}, respectivamente, calcule el punto de ebullición normal del HCOOH(l).

A. 84,4 K
B. 84,4 ºC
C. 262 ºC
D. 109 ºC
E. 382 ºC

30. Si una sustancia tiene un calor de condensación de −1,46 kJ /g y un calor de sublimación de 4,60 kJ /g, ¿cuál es el calor de solidificación en kJ/g ?

A. 4,60 – 1,46
B. –(4,60 + 1,46)
C. 1,46 – 4,60
D. 4,60 + 1,46
E. Ninguna de las respuestas anteriores

31. El número de coordinación y el estado de oxidación del ion metálico central en el complejo $[CrBr_2(NH_3)_4]^+$ son, respectivamente:

A. 6 y +1
B. 6 y +3
C. 2 y +1
D. 2 y +3
E. 4 y +3

32. En una reacción de primer orden del tipo A $\rightarrow$ P, si el 90% de A se convierte en P en 30 min, ¿cuál es el tiempo de vida media?

A. 18,0 min
B. 9,03 min
C. 0,076 min
D. 0,11 min
E. 13,0 min

33. Para la siguiente reacción: $4HBr(g) + O_2(g) \Leftrightarrow 2Br_2(g) + 2H_2O(g)$,

A. Las unidades de la constante de velocidad no dependen de la ecuación de velocidad.
B. El orden total de reacción puede pronosticarse a partir de la ecuación estequiométrica anterior.
C. La velocidad de formación de agua es igual a la velocidad de desaparición de HBr.
D. Las unidades de la velocidad de reacción son mol L^{-1} s^{-1}.
E. La velocidad de reacción es muy elevada ya que se trata de una reacción en fase gaseosa.

34. Para la reacción A $\rightarrow$ Productos, se obtienen los siguientes datos:

[A] = 1,512 M	t = 0 min
[A] = 1,490 M	t = 1,0 min
[A] = 1,469 M	t = 2,0 min

¿Cuál es la velocidad inicial de la reacción en este experimento?

A. 0,40 M/min
B. 0,022 M/min
C. 0,089 M/min
D. $9,8 \times 10^{-3}$ M/min
E. 0,011 M/min

35. Para la siguiente reacción:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H^o = -114,1 \text{ kJ}$$

¿Cuál de los siguientes cambios conduce a un aumento de NO_2 en el equilibrio?

A. Aumento de la temperatura
B. Aumento de la presión.
C. Aumento de volumen.
D. Adición de N_2 a volumen constante
E. Ninguno de los cambios anteriores.

36. A partir de las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:

$N_2O(g) + 1/2\ O_2(g) \Leftrightarrow 2NO(g)$ K = $1{,}7 \times 10^{-13}$

$N_2(g) + O_2(g) \Leftrightarrow 2NO(g)$ K = $4{,}1 \times 10^{-31}$

El valor de la constante de equilibrio para la siguiente reacción $N_2(g) + 1/2O_2(g) \Leftrightarrow N_2O(g)$ es:

A. $7{,}0 \times 10^{-44}$
B. $4{,}2 \times 10^{17}$
C. $2{,}4 \times 10^{-18}$
D. $1{,}6 \times 10^{-9}$
E. $2{,}6 \times 10^{-22}$

37. Para la reacción: $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$,
$K_p = 91{,}4$ a 350K y $K_p = 2{,}05x10^{-4}$ a 298K ¿Cuál es el valor de ΔH^o para esta reacción?

A. 49,9 kJ
B. $2{,}08 \times 10^{3}$ kJ
C. $3{,}74 \times 10^{-2}$ kJ
D. 217 kJ
E. 446 kJ

R = 8,314 $JK^{-1}mol^{-1}$

38. ¿Cuál de los siguientes es un conjunto de especies que podrían actuar como bases de Lewis?.

A. OH^-, HCl, H^+
B. CH_3SH, H_2O, BF_3
C. PH_3, $CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$, NH_3
D. Na(OH), $MgCl_2$, Co^{3+}
E. Ni^{2+}, NH_3, Cl^-

39. 10.-Al hacer burbujear SO_2 a través de una disolución de hidróxido sódico en exceso, se formárá:

A. Na_2SO_3
B. Na_2SO_4
C. $NaHSO_4$
D. $NaHSO_3$
E. H_2SO_3

40. ¿Cuál de las siguientes especies químicas es anfótera?

A. H^+
B. CO_3^{2-}
C. HCO_3^-
D. H_2CO_3
E. H_2

41. Para la siguiente pila voltaica, ¿Qué cambio producirá un aumento en el potencial de la pila?

$Pb(s)/Pb^{2+}(aq)//\ Ag^+(aq)/Ag(s)$

A. Aumento de $[Pb^{2+}]$
B. Aumento de $[Ag^+]$
C. Eliminación de Pb(s)
D. Eliminación de Ag(s)
E. Adición de Ag(s)

42. Indique el agente oxidante más fuerte:

A. Au^{3+}
B. Cl_2
C. Ag
D. Cu^{2+}
E. Cl^-

$E^o(Au^{3+}/Au) = 1{,}498$ V; $E^o(Cl_2/2Cl^-) = 1{,}360$ V; $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}339$ V; $E^o(Ag^+/Ag) = 0{,}799$ V

43. El interior de una tetera está recubierto con 10 g de $CaCO_3$. ¿Cuántos lavados serían necesarios para disolver todo el $CaCO_3$, si en cada lavado se gastan 250 mL de agua? (K_{ps} $CaCO_3 = 4{,}0 \cdot \times 10^{-9}$)

A. 1,0
B. 25,0
C. 632,4
D. 1264,0
E. 158,0

Masa atómica (u): Ca = 40,1

44. Los siguientes compuestos ordenados en sentido creciente de su fuerza como ácidos es:

CH_3–COOH, CH_2Cl–COOH, CH_3–CH_2OH, Ar–OH

A. CH_3–COOH, CH_3–CH_2OH, Ar–OH, CH_2Cl–COOH
B. CH_3–CH_2OH, Ar–OH, CH_3–COOH, CH_2Cl–COOH
C. CH_3–COOH, CH_2Cl–COOH, CH_3–CH_2OH, Ar–OH
D. CH_2Cl–COOH, CH_3–COOH, CH_3–CH_2OH, Ar–OH
E. CH_3–CH_2OH, CH_3–COOH, CH_2Cl–COOH, Ar–OH

45. Se hacen reaccionar completamente 2,8 g de un alqueno puro, que contiene un único doble enlace por molécula, con 8,0 g de bromo, en un disolvente inerte. ¿Cuál es la fórmula molecular del alqueno?

A. C_2H_4
B. C_3H_6
C. C_4H_8
D. C_6H_{12}
E. C_8H_{16}

Masa atómica (u): Br = 79,9

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
Sevilla, 1 y 2 de Mayo de 2010







HOJA DE RESPUESTAS

Marque con una cruz (×) la casilla correspondiente a la respuesta correcta

Nº	A	B	C	D	E
1				X	
2				X	X
3					X
4		X			
5		X			
6			X		
7					X
8					X
9			X		
10		X			
11			X		
12			X		
13	X				
14			X		
15					X

Nº	A	B	C	D	E
16	X				
17			X		
18				X	
19				X	
20					X
21					X
22		X			
23	X				
24	X				
25	X				
26	X				
27		X			
28		X			
29				X	
30			X		

Nº	A	B	C	D	E
31		X			
32		X			
33				X	
34		X			
35		X			
36			X		
37				X	
38			X		
39	X				
40			X		
41	X				
42	X				
43			X		
44		X			
45			X		

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010





EXAMEN DE PROBLEMAS

PROBLEMA 1. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO. IMPACTO AMBIENTAL

El oxígeno y el nitrógeno se combinan formando varios compuestos químicos gaseosos que reciben el nombre genérico de "óxidos de nitrógeno", a menudo abreviado con el término NO_x. Algunas de las reacciones en las que se producen óxidos de nitrógenos son las siguientes:

$$N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 2\,NO_{(g)}$$
$$NO_{(g)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2\,(g)} \rightarrow NO_{2\,(g)}$$

*Algunos de estos compuestos, principalmente el monóxido de nitrógeno (NO), y sobre todo el dióxido de nitrógeno (NO_2), producen **importantes impactos ambientales y en la salud**. La acción humana está incrementando la emisión de este tipo de gases, mediante el escape de vehículos motorizados, sobre todo de tipo diesel, la combustión del carbón, petróleo o gas natural, el uso de fertilizantes, el incremento de residuos de origen humano y animal, y durante diversos procesos industriales. Conocer el comportamiento de los óxidos de nitrógeno es vital para evaluar su efecto ambiental y en la salud.*

Las moléculas paramagnéticas de NO_2 en fase gas se asocian (dimerizan) para dar moléculas diamagnéticas de N_2O_4 según el equilibrio siguiente:

$$2\,NO_{2\,(g)} \rightleftarrows N_2O_{4\,(g)}$$





XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



A) Teniendo en cuenta que la molécula de NO_2 tiene un electrón desapareado (es paramagnética) mientras que la molécula N_2O_4 no presenta electrones desapareados (es diamagnética), establezca las estructuras de Lewis usando el concepto de resonancia para representar los enlaces presentes en la molécula NO_2. Ilustre, mediante diagramas de orbitales atómicos y moleculares, cómo dos moléculas de $NO_{2\,(g)}$ se combinan para generar una molécula de $N_2O_{4\,(g)}$ **[1 punto]**

SOLUCIÓN

Con el fin de explicar el enlace entre átomos que difieren poco en su electronegatividad, Lewis sugirió que dichos átomos pueden alcanzar una estructura estable (tipo gas noble) compartiendo pares de electrones. Observó que este tipo de compuestos, los covalentes, tenían un número par de electrones, existiendo algunas excepciones, como el NO_2 donde existen 5 + 2x6 = 17 electrones, justificándose su existencia diciendo que evoluciona a tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) con un número par de electrones. Los electrones externos se sitúan formando parejas y aquellos que queden desapareados se unen con los de otro átomo, formando una pareja común a los dos átomos.

La molécula de NO_2 tiene un número impar de electrones, lo que explica su color intenso y su fácil dimerización. Las estructuras del NO_2 y del N_2O_4 son unas en resonancia entre varias configuraciones electrónicas. Representamos una para cada sustancia

NO_2 O-N-O = 134°

N_2O_4 N-N = 175 pm; E(N-N) = 60 kJ·mol

NO_2 + NO_2 → N_2O_4

También mediante la teoría de Orbitales Moleculares se puede explicar la



formación del tetraóxido de dinitrógeno

NO_2 N_2O_4 NO_2

B) A 298 K, el valor de ΔG^0 de formación para el N_2O_4 (g) es de + 98,28 kJ·mol^{-1}, mientras que para el NO_2 (g) es +51,84 kJ·mol^{-1}. Partiendo de un mol de N_2O_4 (g) a 1,0 atm y 298 K, calcule la fracción de N_2O_4 (g) que se habrá descompuesto si se mantiene constante la presión total a 1,0 atm y la temperatura a 298 K. **[3 puntos]**

SOLUCIÓN

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$$

$$c(1-\alpha) \qquad 2c\alpha$$

nº total de moles = $c(1-\alpha) + 2c\alpha = c(1+\alpha)$

$$x_{NO_2} = \frac{2c\alpha}{c(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \qquad x_{N_2O_4} = \frac{c(1-\alpha)}{c(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$\Delta G^0_{298K} = 2 \times 51{,}84\,\text{kJ mol}^{-1} - 98{,}28\,\text{kJ mol}^{-1} = 5{,}4\,\text{kJ mol}^{-1}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0_{298K}}{RT} = -\frac{5{,}4\,\frac{kJ}{mol}}{8{,}314\,\frac{J}{molK}\,x298K}\,\frac{1000J}{1kJ} = -2{,}1795632$$

K= 0,113





$$K = \frac{x_{NO_2}^2 P_T^2}{x_{N_2O_4} P_T} = \frac{\frac{2^2\alpha^2}{(1+\alpha)^2}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} P_T = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} P_T = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T$$

$$K = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0{,}113$$

$0{,}113 - 0{,}113\alpha^2 = 4\,\alpha^2$; $0{,}113 = 0{,}113\alpha^2 + 4\,\alpha^2$; $0{,}113 = 4{,}113\,\alpha^2$

$\alpha^2 = 0{,}0274$; $\alpha = 0{,}166 \approx 0{,}17$

C) Si el valor de ΔH^0 para la reacción $N_2O_4\ _{(g)} \rightarrow 2\ NO_2\ _{(g)}$ es +53,03 $kJ\cdot mol^{-1}$, ¿para qué valor de la temperatura la fracción descompuesta de $N_2O_4\ _{(g)}$ sería doble del valor calculado en el apartado anterior (B)? **[3 puntos]**

SOLUCIÓN

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad \frac{\ln K_{298K}}{\ln K_T} = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{T}\right)$$

$\alpha_T = 2\alpha = 2x0{,}170 = 0{,}340$

$$K_T = \frac{4\alpha_T^2}{(1-\alpha^2)} = \frac{4x0{,}340^2}{1-0{,}340^2} = \frac{0{,}4624}{0{,}8844} = 0{,}523$$

$$\ln\frac{0{,}113}{0{,}523} = -\frac{53{,}03\frac{kJ}{mol}\frac{1000J}{1kJ}}{8{,}314\frac{J}{Kmol}}\left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{T}\right)$$

$$2{,}40216x10^{-4}\frac{1}{K} = \left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{1}{T} = 3{,}11548x10^{-3}K^{-1} \qquad T = 320{,}98K = 321K$$





D) La disociación de $N_2O_{4\ (g)}$ para dar $NO_{2\ (g)}$ es una reacción de primer orden con una constante específica de velocidad de 5,3 x10^4 s^{-1} a 298 K, mientras que la reacción de asociación de $NO_{2\ (g)}$ para dar $N_2O_{4\ (g)}$ es de segundo orden con una constante de velocidad específica de 9,8 x10^6 L mol^{-1} s^{-1} a 298 K. Calcule el valor de la constante K_c a 298 K para el equilibrio:

$$2\ NO_{2\ (g)} \rightleftarrows N_2O_{4\ (g)}$$

¿Cuál es el valor de la constante K_p para este mismo equilibrio a 298 K ?
[3 puntos]

SOLUCIÓN

$$2NO_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} N_2O_4(g)$$

$$v_1 = k_1[NO_2]^2 \qquad v_{-1} = k_{-1}[N_2O_4]$$

En el equilibrio ambas velocidades son iguales por tanto

$$k_1[NO_2]^2 = k_{-1}[N_2O_4] \qquad \frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

$$K_c = \frac{9{,}8x10^6 \dfrac{L}{mol\ s}}{5{,}3x10^4 s^{-1}} = 184{,}9 \frac{L}{mol}$$

$$K_p = \frac{p_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} = \frac{[N_2O_4]RT}{[NO_2]^2(RT)^2} = K_c \frac{1}{RT} 184{,}9 \frac{L}{mol} \frac{Kmol}{0{,}082atmL} \frac{1}{298K}$$

$$K_p = 7{,}57 atm^{-1}$$

DATOS: *Constante R= 0,082 atm.L.K^{-1}.mol^{-1}*

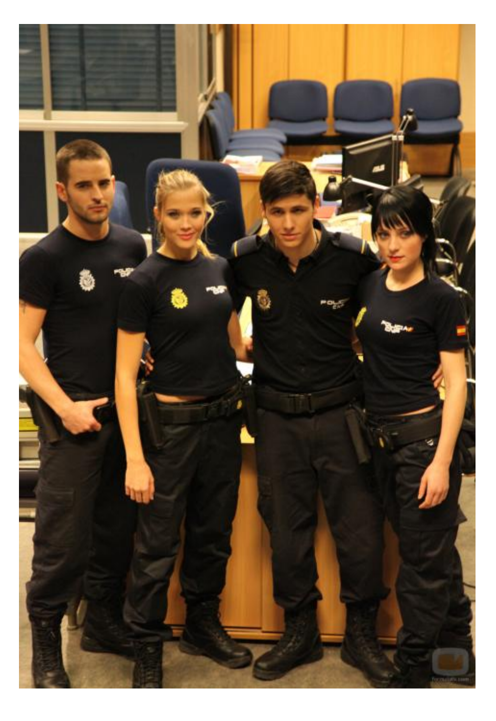
XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010





PROBLEMA 2. LA QUÍMICA EN LA IDENTIFICACIÓN DE ESTUPEFACIENTES

Una de las áreas de la Química Aplicada es la identificación de estupefacientes. Con tecnología y personal especializado en los análisis, pone sus servicios a disposición de las autoridades judiciales en el estudio técnico y científico de los elementos materia de prueba. Las muestras son recolectadas en el lugar de los hechos mediante inspección judicial y luego de realizada la prueba preliminar, estas muestras junto con su registro de cadena de custodia son enviadas al área de química aplicada para su plena identificación, la cual se realiza mediante la aplicación de pruebas físicas (pH, color, apariencia, solubilidad), químicas y análisis instrumental.





A) En un registro de aduana fue intervenido un paquete conteniendo una sustancia cuyo análisis reveló que contenía una cierta cantidad de una sustancia pura que estaba formada por C, H, O y N. Este hecho y la apariencia de la sustancia, hizo suponer a la policía científica que dicha sustancia podría ser cocaína ($C_{17}H_{21}O_4N$). En la combustión completa de 5,00 g de dicho compuesto orgánico se obtiene 6,294 litros de CO_2, 0,185 litros de N_2 (ambos medidos en condiciones normales) y 3,123 gramos de H_2O. Sabiendo que la masa molecular de la cocaína es 303,35 gramos. mol^{-1} determine la fórmula empírica y la fórmula molecular de dicha sustancia y demuestre con ello que efectivamente es cocaína. **[4 puntos]**





SOLUCIÓN

5 g de sustancia $\xrightarrow{O_2}$ 6,294 L de CO_2 + 0,185 L de N_2 + 3,123 g de H_2O

$\frac{22,4 \text{ L de } CO_2}{1 \text{ átomo-g de C}} = \frac{6,294 \text{ L de } CO_2}{x}$; x = 0,281 átomos-g de C

- Número de gramos de C = 0,281 átomos-g de C x $\left\{ \frac{12 \text{ g de C}}{1 \text{ átomo-g de C}} \right\}$ = = 3,372 g de C;

$\frac{22,4 \text{ L de } N_2}{2 \text{ átomo-g de N}} = \frac{60,185 \text{ L de } N_2}{y}$; y = 0,165 átomos-g de N

- Número de gramos de N = 0,165 átomos-g de N x $\left\{ \frac{14 \text{ g de N}}{1 \text{ átomo-g de N}} \right\}$ = = 0,321 g de N;

$\frac{18 \text{ g de } H_2O}{2 \text{ átomo-g de H}} = \frac{3,123 \text{ g de } H_2O}{z}$; z = 0,347 átomos-g de H

- Número de gramos de H = 0,347 átomos-g de H x $\left\{ \frac{1 \text{ g de H}}{1 \text{ átomo-g de H}} \right\}$ = = 0,347 g de H;

- gramos de O = (5 g de sustancia – (3,372 g de C + 0,321 g de N + 0,347 g de H) = 1,05 g de O.

Nº de átomos-g de O = 1,05 g de O x $\left\{ \frac{1 \text{ átomo – g de O}}{16 \text{ g de O}} \right\}$ = 0,0656 átomos-g de O

La sustancia tendrá de fórmula $C_aH_bO_cN_d$

Dividiendo por el menor:





a = 0, 281 / 0, 0165 = 17

b = 0,347 / 0, 0165 = 21

c = 0,0656 / 0,0165 = 4

d = 0,0165 / 0,0165 = 1

Luego la fórmula empírica será **$C_{17}H_{21}O_4N$**

Como dice que la masas molecular es 303,35 será:

[(17x12) + (21x1) + (4x16) + (1x14)]n = 303n = 303,35

Por lo tanto n= 1 **y la fórmula empírica y molecular coinciden**, ⟹**La sustancia es cocaína**

B) Se prepara una disolución disolviendo 9,1 gramos de cocaína en 50 mL de agua y se obtiene un pH de 11,09. Teniendo en cuenta que el equilibrio de disociación de la cocaína puede representarse esquemáticamente según la ecuación:

$$C_{17}H_{21}O_4N + H_2O = C_{17}H_{22}O_4N^+ + OH^-$$

Calcule el pK_b de la cocaína. **[3 puntos]**

SOLUCIÓN

$$[\text{cocaína}] = \left\{ \frac{9{,}1 \text{ g } (1 \text{ mol} / 303{,}35 \text{ g})}{0{,}05 \text{ L}} \right\} = 0{,}6 \text{ M} = c$$

Al ser: $C_{17}H_{21}O_4N + H_2O = C_{17}H_{22}O_4N^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[C_{17}H_{22}O_4N^+][OH^-]}{[C_{17}H_{22}O_4N]} = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{x^2}{c}$$



Siendo x = $[OH^-]$

Al ser pH = 11,09 ⇒ pOH = 14 – pH = 14 – 11,09 = 2,91;

$[OH^-] = 10^{-2,91} = 1,23 \cdot 10^{-3}$

$$K_b = \frac{[C_{17}H_{22}O_4N^+][OH^-]}{[C_{17}H_{22}O_4N]} = \frac{(1,23\cdot 10^{-3})^2}{0,6} = 2,52 \cdot 10^{-6}$$

$pK_b = -\log 2,52 \cdot 10^{-6} = 5,59$

C) Para determinar el porcentaje de cocaína contenido en el alijo de droga intervenida se disolvieron en agua 10 gramos de la sustancia encontrada hasta completar 100 mL, y la disolución así obtenida se valoró con ácido clorhídrico 0,5 M, en presencia de un indicador, observándose que el viraje del indicador se producía al añadir 8 mL de la disolución de ácido clorhídrico. Determine el porcentaje en peso de cocaína presente en la muestra analizada, teniendo en cuenta que las impurezas presentes en el alijo no presentan propiedades ácido-base. **[3 puntos]**

DATOS: Masas atómicas: H (1); C (12); N (14); O (16);

SOLUCIÓN

0,5 M x 0,008 L HCl = $4x10^{-3}$ mol HCl = $4x10^{-3}$ mol cocaína

nº de gramos de cocaína pura = $4x10^{-3}$ mol x (303,35 g de cocaína / 1 mol de cocaína) = 1,213 g.

Esto está en 10 g de sustancia, luego en 100 habrá 10 veces más, es decir que el % de la cocaína es de 12,13



PROBLEMA 3. **LAS APLICACIONES DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS: DESDE LA OBTENCIÓN DE ENERGÍA HASTA LA GENERACIÓN DE PRODUCTOS.**





Las reacciones de oxidación-reducción son procesos de gran importancia por sus variadas aplicaciones. Así, mientras ***las pilas y las baterías*** *transforman en energía eléctrica la energía química que se obtiene en un proceso redox, en las cubas electrolíticas se emplea la corriente eléctrica para provocar un proceso redox no espontáneo, como por ejemplo* ***la electrolisis del agua****. Los procesos redox encuentran también aplicaciones en* ***el análisis cuantitativo de minerales****.*

A) El dicromato de potasio (heptaoxodicromato(VI) de potasio), en presencia de ácido clorhídrico, oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+}, reduciéndose a Cr^{3+}. Ajuste, por el método del ión-electrón, la ecuación iónica de este proceso. **[1 punto]**

SOLUCIÓN

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$
$$\underline{6 \times (\,Fe^{2+} - 1\,e^- \rightarrow Fe^{3+})}$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$



B) ANÁLISIS DE MINERALES

Una muestra de un mineral de hierro que pesa 2,0000 g, se disuelve en ácido clorhídrico y todo el hierro se transforma en Fe^{2+} (ac), ajustando el volumen de la disolución resultante hasta unos 50 mL, que se colocan en un matraz erlenmeyer para su valoración con una disolución acuosa de dicromato de potasio 0,1 M. En el proceso de valoración el punto final se alcanza cuando se han consumido 35 mL del reactivo valorante. Calcule la riqueza de hierro (porcentaje en masa de hierro) en el mineral analizado. **[2 puntos]**

SOLUCIÓN

$[Cr_2O_7^{2-}] = 0,1 \frac{mol}{L} \times 0,035\ L = 3,5 \times 10^{-3}$ mol , y por tanto de Fe^{2+} habrá 6 veces más, es decir: 0,021 mol

nº de gramos de Fe = 0,021 mol x $\frac{55,85 \text{ g de Fe}}{1 \text{ mol de Fe}}$ = 1,1729 g de Fe

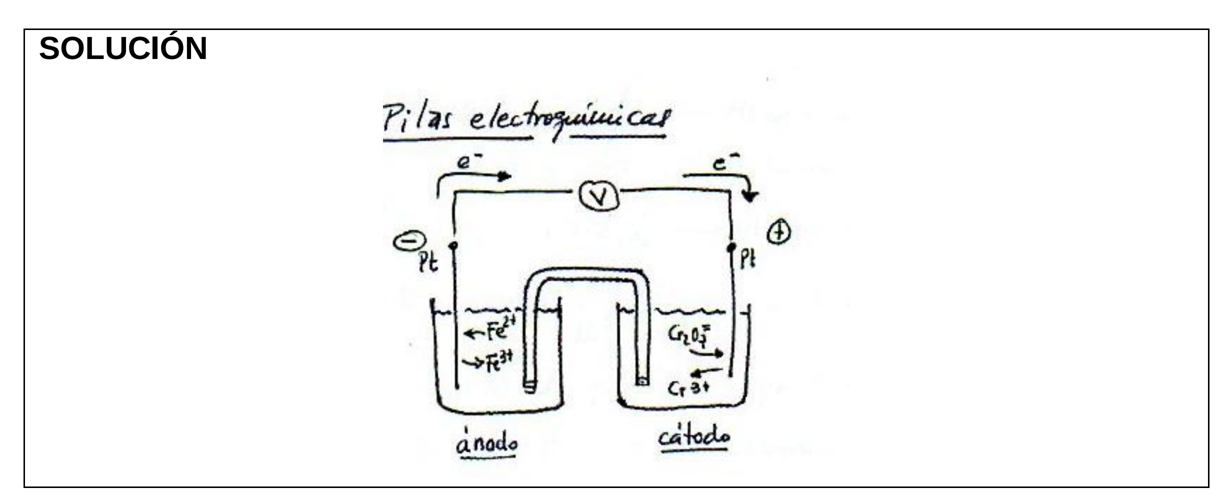
% de Fe = $\frac{1,1729}{2,000} \times 100$ = 58,65

C) PILAS ELECTROQUÍMICAS

Se desea construir una pila electroquímica utilizando el proceso redox descrito en el apartado **(A)**. Teniendo en cuenta los potenciales estándar de reducción de los semipares que intervienen en el proceso:

1) Haga una representación esquemática de dicha pila, indicando razonadamente el ánodo, el cátodo y el sentido del movimiento de los electrones en la pila, teniendo en cuenta que se utilizan electrodos inertes. **[1 punto]**

SOLUCIÓN





2) Establezca la notación de la pila.**[0,5 puntos]**

SOLUCIÓN
La representación es el denominado diagrama de celda. Se escribe a la izquierda el proceso de oxidación (ánodo) y, a continuación, el de reducción (cátodo). La doble barra, ││, indica que los dos semielementos (los compartimentos) están separados por un puente salino. Cada línea vertical representa una separación de fase.

Ánodo (-) Pt │Fe^{2+}, Fe^{3+}││Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$│Pt Cátodo (+)

Todos los componentes a = 1

3) Calcule la f.e.m. de la pila que podría formarse si ésta opera en condiciones estándar. **[1 punto]**

SOLUCIÓN

f.e.m. = $\varepsilon^0_{pila} = \varepsilon^0_{cátodo} - \varepsilon^0_{ánodo}$ = 1,33 V – 0,77 V = 0,56 V

D) <u>ELECTROLÍSIS DEL AGUA</u>

Si en un recipiente que contiene agua ligeramente acidulada se introducen dos electrodos conectados a una fuente de corriente continua, se producirá la transformación de agua en hidrógeno y oxígeno (electrolisis del agua).

1) Escriba las correspondientes semirreacciones de reducción y de oxidación así como la reacción global que tiene lugar en la cuba electrolítica. **[1 punto]**

SOLUCIÓN

$2\ (2\ H_2O_{(l)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2\ (g)} + 2\ OH^-_{(aq)})$ reducción (cátodo)
$2\ H_2O_{(l)} - 4\ e^- \rightarrow O_{2\ (g)} + 4\ H^+_{(aq)}$ oxidación (ánodo)
$2\ H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2\ (g)} + O_{2\ (g)}$ reacción global





2) A partir de los potenciales estándar de reducción de los semipares que intervienen en el proceso, calcule la energía mínima (en kJ) necesaria para electrolizar 100 g de agua. **[1 punto]**

SOLUCIÓN

$\varepsilon^0_{\text{celda electrolítica}} = \varepsilon^0_{\text{cátodo}} - \varepsilon^0_{\text{ánodo}}$ = 1,23 V + 0,83 V = 2,06 V

2 moles de H_2O necesitan 4 moles de e^-, luego 1 mol de H_2O necesitará 2 moles de e^-

$100 \text{ g de } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 H_2O \text{ g}} = 5{,}56 \text{ mol } H_2O$

$\frac{1 \text{ mol } H_2O}{2 \text{ moles } e^-} = \frac{5{,}56 \text{ moles } H_2O}{x \text{ moles } e^-}$; x = 11,2 moles e^-

$q = 11{,}2 \text{ mol de } e^- \times \frac{96500 \text{ culombios}}{1 \text{ mol } e^-} = 1073080 \text{ Culombios}$

$E_{\text{mínima}} = q \times \varepsilon^0_{\text{celda electrolítica}}$ = 1073080 x 2,06 = 2210544,8 J = 2210,54 kJ

E) <u>OBTENCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CLORO</u>

A una cuba electrolítica que contiene agua se le añade cloruro de sodio.

1) ¿Qué tiempo habrá tenido que estar circulando una corriente de 0,5 A para descargar 1 litro de cloro, en estado gaseoso medido en condiciones normales en la electrolisis del cloruro de sodio en disolución acuosa? **[1 punto]**

SOLUCIÓN

$2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2\,(g)} + 2\,OH^-_{(aq)}$

$\underline{2\,Cl^-_{(aq)} - 2\,e^- \rightarrow Cl_{2\,(aq)}}$

$2\,H_2O_{(l)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \rightarrow H_{2\,(g)} + Cl_{2\,(aq)}$

$1 \text{ litro } Cl_2 \text{ (en c.n.) } \times \frac{1 \text{ mol}}{22{,}4 \text{ litros (en c.n.)}} = 0{,}04464 \text{ mol } Cl_2 = n$

1 mol de Cl_2 pone en juego 2 mol de e^- (Z = 2)

$q = n\cdot z\cdot F = 0{,}04464 \text{ mol } Cl_2 \times 2 \times 96500 \frac{\text{culombios}}{\text{mol}} = 8616{,}07 \text{ culombios}$





$I = \frac{q}{t}$; 1 amperio = $\frac{1 \text{ culombio}}{1 \text{ segundo}}$;

8616,07 culombios = 0,5 A x t segundos

t = 17232 segundos = 4,79 horas.

2) ¿Qué masa de hidrógeno se habrá obtenido en el mismo tiempo? **[0,5 puntos]**

SOLUCIÓN

0,04464 mol Cl_2 ≡ 0,04464 mol H_2 x $\frac{2 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2}$ = 0,08928 g de H_2

3) Se hace circular una corriente eléctrica de 3,5 V y 0,5 A, ¿Que coste supone la producción de 1 m^3 de cloro si el precio industrial del kW·h es de 3 céntimos de euro? **[1 punto]**

SOLUCIÓN

Energía = q · V = 8616,07 $\frac{\text{culombio}}{\text{litro}}$ x $\frac{1000 \text{ litros}}{1 \text{ m}^3}$ x 3,5 V = 30156245 $\frac{\text{J}}{\text{m}^3}$

30156245 $\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{cloro}}$ x $\frac{1 \text{ kW·h}}{3{,}6 \cdot 10^6 \text{ J}}$ x $\frac{0{,}03 \text{ €}}{1 \text{ kW·h}}$ = $\frac{0{,}25 \text{ €}}{\text{m}^3 \text{ de cloro}}$

DATOS: potenciales estándar de reducción:
E° ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) = + 1,33 V
E° (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = + 0,77 V
E° ($O_2(g)/H_2O(l)$) = + 1,23 V
E° ($H_2O(l)/H_2(g)$) = - 0,83 V

1 Faraday = 96.500 Culombios·mol^{-1}
Masas atómicas: H (1); O (16); Fe (55,85)